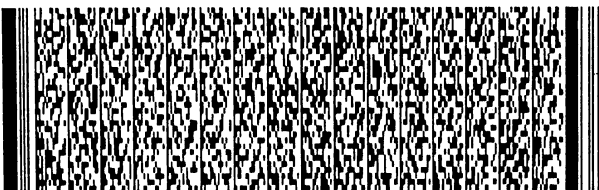


公告本

91119943

申請日期: 91-02-2	案號: 91119943
類別: C07C 225/22, C08G 73/10	

(以上各欄由本局填註)

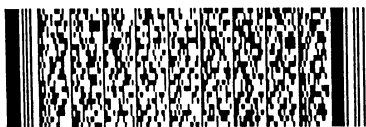
發明專利說明書		593227
一、發明名稱	中文	芳香族二胺化合物、芳香族二氟化合物及其聚醞亞胺
	英文	AROMATIC DIAMINE COMPOUND, AROMATIC DIFLUORO COMPOUND AND POLYIMIDE THEREOF
二、發明人	姓名 (中文)	1. 兒玉洋一 2. 森峰寬 3. 永井直 4. 川口勝
	姓名 (英文)	1. Yoichi Kodama (兒玉洋一) 2. Minehiro Mori 3. Naoshi Nagai 4. Masaru Kawaguchi
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦580-32 2. 日本國東京都千代田區霞ヶ關3丁目2番5號 3. 同1 4. 同1
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井化學股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. MITSUI CHEMICALS INC. (三井化学株式会社)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代表人姓名 (中文)	1. 中西宏幸
	代表人姓名 (英文)	1. Hiroyuki NAKANISHI
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/09/04	2001-267218	有
日本 JP	2001/10/30	2001-332664	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

[發明之詳細說明]

[發明所屬之技術領域]

本發明為關於新穎的二胺及其聚醯亞胺。更詳言之，為關於新穎的芳香族二胺及以該二胺做為原料所取得且適於低溫接黏的聚醯亞胺。

[先前技術]

聚醯亞胺由於耐熱性、耐藥品性、機械強度、電氣特性等優良，故於利用此些特性之航空飛機領域及電子領域等技術領域中被廣泛使用。

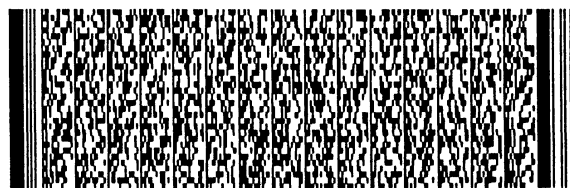
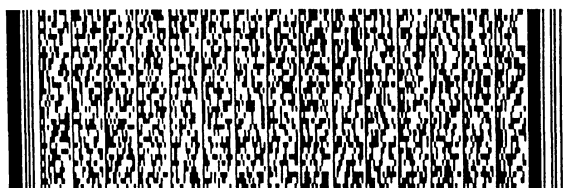
接黏用途之聚醯亞胺為於美國專利第4,065,345號說明書、日本專利特開昭61-143477號公報中，揭示將3,3'-二胺基二苯酮、1,3-雙(3-胺苯氧基)苯(以下簡稱為APB)等做為二胺成分的耐熱接黏性聚醯亞胺。但是，其雖具有良好的耐熱性和接黏性，但為了表現適當的接黏狀態，則具有必須將接黏溫度設定為高溫之問題。

又，於日本專利特開平6-73338號公報和特開平11-322928號公報中，揭示於聚合物主鏈具有矽氧烷鍵和脂族部位的聚醯亞胺。其雖具有接黏性較有利的低玻璃轉移溫度(Tg)，但因分子內含有許多脂族，故不僅具有令聚醯亞胺特徵之一的耐熱性降低，且令接黏性降低之問題。

[發明所欲解決之課題]

本發明為以提供比先前於低接黏溫度下具有更優良之接黏性和接黏強度之新穎的聚醯亞胺為其目的。

更且，本發明為以提供適於製造該聚醯亞胺之原料二胺



五、發明說明 (2)

為其目的。

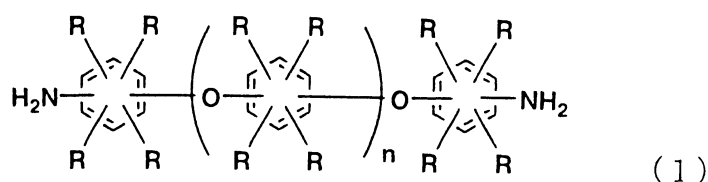
[用以解決課題之手段]

本發明者等人為了解決前述課題而致力檢討，結果發現經由令式(3)所示之芳香族二氟化合物所代表之芳香族二鹵素化合物與胺基酚衍生物反應，則可製造芳香族二胺，並且發現具有各式各樣取代位置之式(1)所示的新穎芳香族二胺。

更且，發現以該二胺做為成分之聚醯亞胺為於低接黏溫度下具有優良的接黏性和接黏強度，並且完成本發明。

即，本發明為關於：

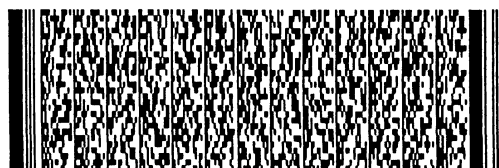
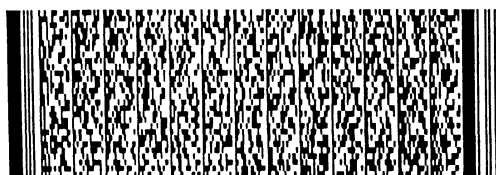
式(1)所示之芳香族二胺化合物



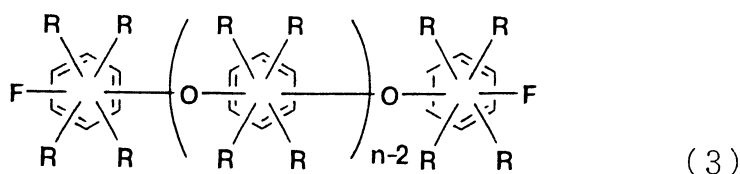
(式(1)中，n為表示3~7之任一種整數，R為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基。

又，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上彼此位於鄰位或間位。但，n=3之情況，該雜原子為於全部之苯環上彼此位於鄰位或間位。)

[2] 式(3)所示之芳香族二氟化合物

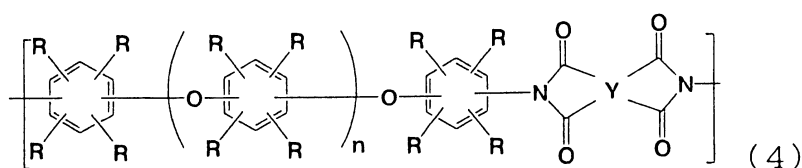


五、發明說明 (3)



(式(3)中，n為表示3~7之任一種整數，R為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基)

[3] 具有式(4)所示重複單位之聚醯亞胺。

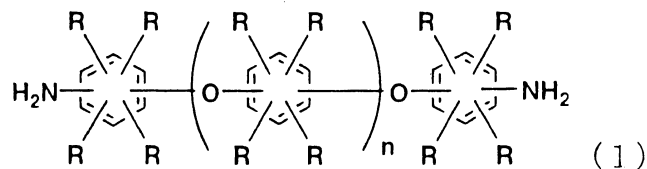


(式(4)中，Y為表示四價之有機基，n為表示3~7之任一種整數，R為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上彼此位於鄰位或間位。但，n=3之情況，該雜原子為於全部之苯環上彼此位於鄰位或間位。)

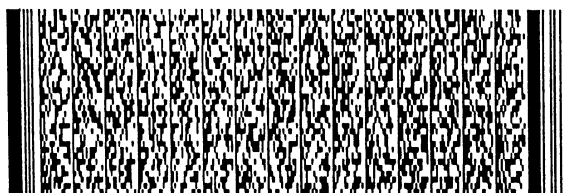
[發明之實施形態]

(芳香族二胺化合物)

本發明之芳香族二胺化合物可以下式(1)表示。



此處上述式(1)中，n為表示3~7，較佳為3~5之任一種整



五、發明說明 (4)

數，R 為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基。於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上彼此位於鄰位或間位。但， $n=3$ 之情況，該雜原子為於全部之苯環上彼此位於鄰位或間位。

上述式(1)中，R 所示之鹵原子可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

又，R 所示之烴基例可列舉低烷基、低烯基、芳烷基、芳基。

上述之低烷基為直鏈、分支或環狀之碳數1~8個的烷基，這些烷基之例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。

低烯基為直鏈或分支之碳數2~6個的烯基，此類烯基之例可列舉乙烯基、烯丙基、異丙烯基、4-戊烯基、5-己烯基等。

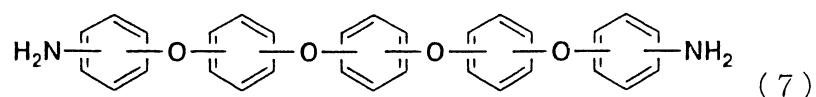
芳烷基為碳數7~15個的芳烷基，此芳烷基之例可列舉苄基、苄乙基、二苄甲基、苄丙基等。

又，芳基為碳數6~15個的芳基，此芳基之例可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。

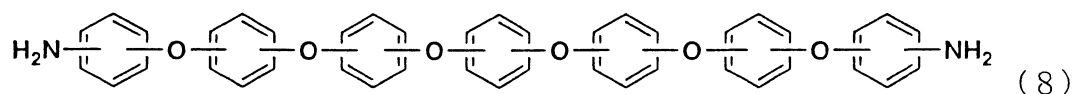
芳香族二胺化合物以式(1)中之R為氫原子者為佳。更具體而言，以下式(7)、(8)所示之芳香族二胺化合物為佳。



五、發明說明 (5)

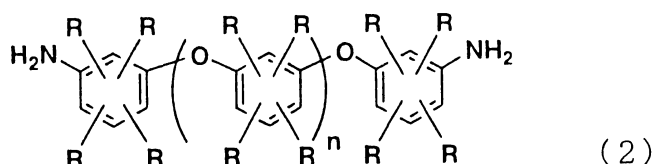


(式(7)中，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於全部之苯環上彼此位於鄰位或間位。)



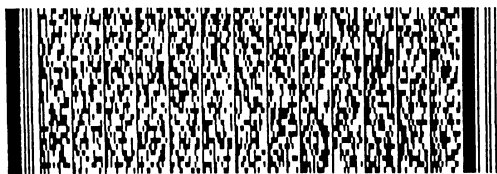
(式(8)中，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上，彼此位於鄰位或間位。)

又，式(1)所示之化合物亦以式(2)所示之芳香族二胺化合物為佳。



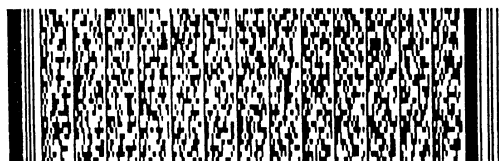
(式中，R及n為如式(1)所定義)

若例示上述式(1)所示之芳香族二胺化合物的一部分，則可列舉下列記載的化合物。



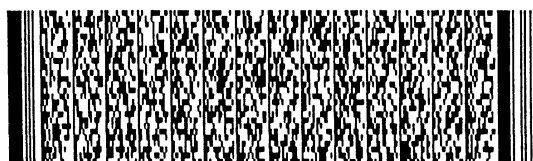
五、發明說明 (6)

可列舉例如，1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-2-甲基苯、1,3-雙(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)-5-第二丁基苯、1,3-雙(2-(2-胺基-6-乙基苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(2-(3-胺苯氧基)-4-甲基苯氧基)苯、1,2-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯、1,2-雙(3-(2-胺基-3-丙基苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-2-氯苯、1,3-雙(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)-5-溴苯、1,3-雙(2-(2-胺基-6-氯苯氧基)苯氧基)苯、雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(2-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(2-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(2-(2-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(2-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、



五、發明說明 (7)

雙(2-(4-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(4-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯基)醚、
 雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-2-乙基苯基)醚、雙
 (3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-5-第二丁基苯基)醚、雙
 (4-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-2,5-二甲基苯基)醚、雙
 (2-(2-(2-胺基-6-乙基苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯基)醚、雙
 (2-(3-(4-胺苯氧基)苯氧基)-4-第三丁基苯基)醚、雙
 (3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯基)醚、
 雙(4-(4-(2-胺苯氧基)苯氧基)-3-正丁基苯基)醚、雙
 (3-(2-(2-胺基-3-丙基苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-(3-胺
 苯氧基)苯氧基)-2-氯苯基)醚、雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯
 氧基)-5-溴苯基)醚、
 1,3-雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙
 (3-(3-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(4-(
 3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(2-(3-(3-胺苯氧基)
 苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(4-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)
 苯氧基)苯、1,3-雙(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)
 苯、1,3-雙(2-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,3-
 雙(2-(2-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(3-(3-
 -(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(3-(3-(4-胺苯
 氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(3-(2-(2-胺苯氧基)苯
 氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(4-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯



五、發明說明 (8)

氧基) 苯、1, 4- 雙(4-(2-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯
 、1, 4- 雙(2-(2-(2- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、
 1, 4- 雙(2-(4-(2- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 4- 雙
 (4-(2-(2- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 4- 雙(2-(3-
 (3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 2- 雙(3-(3-(3- 胺苯
 氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 2- 雙(3-(2-(3- 胺苯氧基) 苯
 氧基) 苯氧基) 苯、1, 2- 雙(3-(4-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯
 氧基) 苯、1, 2- 雙(4-(4-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯
 、1, 2- 雙(4-(4-(4- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 2- 雙
 (2-(4-(2- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 2- 雙(2-(2-
 (2- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 2- 雙(2-(3-(3- 胺苯
 氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1, 2- 雙(2-(4-(4- 胺苯氧基) 苯
 氧基) 苯氧基) 苯、1, 3- 雙((3-(3-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯
 氧基)-2- 甲基苯、
 1, 3- 雙(3-(3-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基)-4- 甲基苯、
 1, 3- 雙(3-(3-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基)-2- 乙基苯、
 1, 3- 雙(3-(3-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基)-5- 第二丁基
 苯、1, 3- 雙(4-(3-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基)-2, 5- 二
 甲苯、1, 3- 雙(4-(2-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、1,
 3- 雙(2-(2-(2- 胺基-6- 乙基苯氧基) 苯氧基) 苯氧基) 苯、
 1, 3- 雙(2-(4-(3- 胺苯氧基) 苯氧基)-4- 甲基苯氧基) 苯、
 1, 3- 雙(2-(3-(4- 胺苯氧基) 苯氧基)-4- 第三丁基苯氧基)
 苯、1, 4- 雙(3-(3-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基)-2, 5- 二-
 第三丁基苯、1, 4- 雙(3-(3-(3- 胺苯氧基) 苯氧基) 苯氧基)



五、發明說明 (9)

-2, 3-二甲基苯、1, 2-雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯、1, 2-雙(3-(4-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)-3-正丁基苯、1, 2-雙(3-(2-(2-胺基-3-丙基苯氧基)苯氧基)苯、

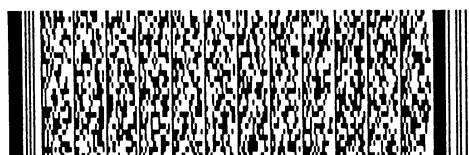
雙(3-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-(3-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(4-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(4-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(2-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(2-(3-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(2-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(2-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(3-(2-(2-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-(3-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(4-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(4-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(4-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2-(4-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙



五、發明說明 (10)

(2-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(3-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(3-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(3-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(3-(4-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(4-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(4-(4-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(2-(4-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(2-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(2-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(2-(4-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯基)醚、

1, 3-雙(3-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)
 苯、1, 3-雙(3-(3-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧
 基)苯、1, 3-雙(4-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯
 氧基)苯、1, 3-雙(4-(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)
 苯、1, 3-雙(2-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧
 基)苯、1, 3-雙(2-(3-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯
 氧基)苯、1, 3-雙(2-(2-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)
 苯氧基)苯、1, 3-雙(2-(4-(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧
 基)苯氧基)苯、1, 3-雙(2-(2-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯
 氧基)苯氧基)苯、1, 3-雙(2-(2-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)
 苯氧基)苯氧基)苯、1, 4-雙(3-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧
 基)苯氧基)苯氧基)苯、1, 4-雙(3-(3-(4-(3-胺苯氧基)苯
 氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1, 4-雙(3-(2-(2-(3-胺苯氧基)



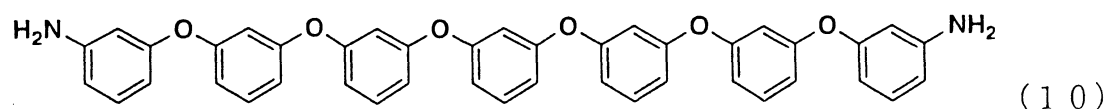
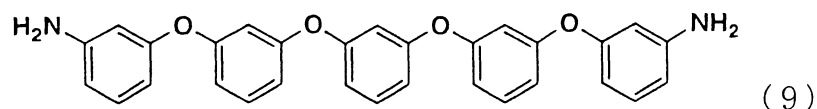
五、發明說明 (11)

苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(4-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(4-(2-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(4-(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(2-(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(2-(4-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(2-(3-(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(2-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(4-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(3-(4-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(4-(4-(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(4-(4-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(4-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(2-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(3-(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(4-(4-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯等，但並非限定於此。

其中，以式(9)所示之1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯、R式(10)所示之1,3-雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯為較佳。



五、發明說明 (12)

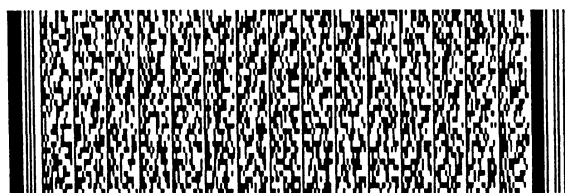


(芳香族二氟化合物)

做為芳香族二胺化合物之中間原料的芳香族二氟化合物為如一般式(3)所示，其為3~7個苯環以醚鍵連繫的二氟化合物，亦可具有任何取代位置或取代基。

一般式(3)中，R所示之烴基及鹵原子之例可列舉同於前述之芳香族二胺。

若例示一般式(3)所示之芳香族二氟化合物之一部分，則可列舉1,3-雙(3-氟苯氧基)苯、1,3-雙(2-氟苯氧基)苯、1,3-雙(4-氟苯氧基)苯、1,4-雙(3-氟苯氧基)苯、1,4-雙(4-氟苯氧基)苯、1,4-雙(2-氟苯氧基)苯、1,2-雙(3-氟苯氧基)苯、1,2-雙(4-氟苯氧基)苯、1,2-雙(2-氟苯氧基)苯、1,3-雙(3-氟苯氧基)-2-甲基苯、1,3-雙(2-氟苯氧基)-4-乙基苯、1,3-雙(4-氟苯氧基)-4-第二丁基苯、1,4-雙(3-氟-2-甲基苯氧基)苯、1,4-雙(4-氟苯氧基)-2,3-二甲基苯、1,4-雙(2-氟苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯、1,2-雙(3-氟苯氧基)-4-正丁基苯、1,2-雙(2-氟-5-乙基苯氧基)苯、雙(3-(3-氟苯氧基)苯基)醚、



五、發明說明 (13)

雙(3-(2-氟苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-氟苯氧基)苯基)醚、雙(3-(4-(氟苯氧基)苯基)醚、雙(2-(3-氟苯氧基)苯基)醚、雙(2-(4-氟苯氧基)苯基)醚、

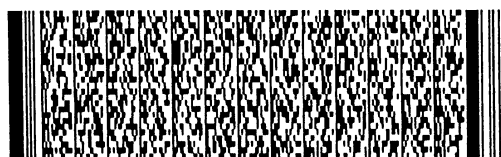
雙(4-(4-氟苯氧基)苯基)醚、雙(2-(2-氟苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-氟苯氧基)-2-甲基苯基)醚、雙(3-(3-氟苯氧基)-4-乙基苯基)醚、雙(3-(4-氟苯氧基)-4-第二丁基苯基)醚、雙(3-(3-氟-2-甲基苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-氟苯氧基)-2,3-二甲基苯基)醚、雙(2-(3-氟苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯基)醚、

雙(3-(3-氟苯氧基)-4-正丁基苯基)醚、雙(2-(2-氟-5-乙基苯氧基)苯基)醚、1,3-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(3-(2-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(4-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(3-(4-(氟苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(2-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(4-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(4-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,2-雙(2-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)-2-甲基苯、1,3-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)-4-乙基苯、1,3-雙(4-(3-氟苯氧基)苯氧基)-4-第二丁基苯、1,4-雙(3-(3-氟-2-甲基苯氧基)苯氧基)苯、1,4-雙(4-(3-氟苯氧基)苯氧基)-2,3-二甲基苯、1,4-雙(2-(3-氟苯氧基)苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯、1,2-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)-4-正丁基苯、1,2-雙(2-(2-氟-5-乙基苯氧基)苯氧基)苯、雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、



五、發明說明 (14)

雙(3-(3-(2-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(3-(3-(4-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(4-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(2-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(4-(3-(2-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(4-(2-(2-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(2-(2-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(2-(4-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(2-(2-(4-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(2-(2-(2-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(2-(4-(2-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(4-(2-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯基)醚、
 雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯基)醚、
 雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)-2-乙基苯基)醚、雙
 (3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)-5-第二丁基苯基)醚、雙
 (4-(3-3-氟苯氧基)苯氧基)-2,5-二甲基苯基)醚、雙
 (2-(2-(2-氟-6-乙基苯氧基)苯氧基)苯基)醚、雙
 (2-(4-(3-氟苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯基)醚、雙
 (2-(3-(4-氟苯氧基)苯氧基)-4-第三丁基苯基)醚、雙
 (3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)-(2,5-二-第三丁基苯基)醚、
 雙(4-(4-(2-氟苯氧基)苯氧基)-3-正丁基苯基)醚、雙
 (3-(2-(2-氟-3-丙基苯氧基)苯基)醚、
 1,3-雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙
 (3-(3-(4-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1,3-雙(4-(3-



五、發明說明 (15)

(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 3- 雙(2-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 3- 雙(4-(2-(2- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 3- 雙(2-(2-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 3- 雙(2-(4-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 3- 雙(2-(2-(4- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(3-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(3-(3-(4- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(3-(2-(2- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(4-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(4-(2-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(2-(2-(2- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(2-(4-(2- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(4-(2-(2- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 4- 雙(2-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(3-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(3-(2-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(3-(4-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(4-(4-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(4-(4-(4- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(2-(4-(2- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(2-(2-(2- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(2-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 2- 雙(2-(4-(4- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯、1, 3- 雙(3-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基)-2- 甲 基 苯、
 1, 3- 雙(3-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基)-4- 甲 基 苯、
 1, 3- 雙(3-(3-(3- 氟 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基)-2- 乙 基 苯、

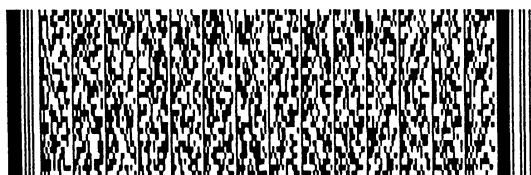
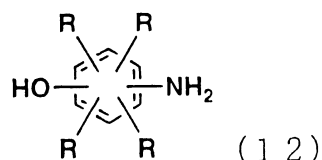
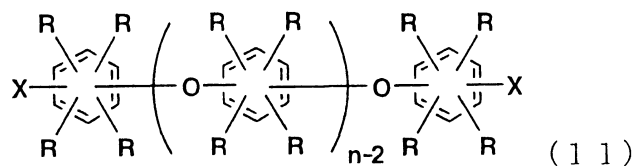


五、發明說明 (16)

1, 3-雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)-5-第二丁基苯、1, 3-雙(4-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)-2, 5-二甲基苯、1, 3-雙(4-(2-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1, 3-雙(2-(2-(2-氟-6-乙基苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯、1, 3-雙(2-(4-(3-氟苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯氧基)苯、1, 3-雙(2-(3-(4-氟苯氧基)苯氧基)-4-第三丁基苯氧基)苯、1, 4-雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)-2, 5-二-第三丁基苯、1, 4-雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)-2, 3-二甲基苯、1, 2-雙(3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)-4-甲基苯、1, 2-雙(3-(4-(2-氟苯氧基)苯氧基)苯氧基)-3-正丁基苯、1, 2-雙(3-(2-(2-氟-3-丙基苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯等，但並非限定於此。

(芳香族二胺化合物之製造方法)

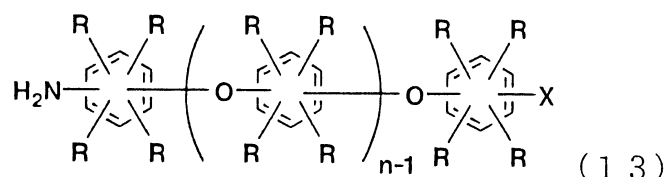
一般式(1)所示之芳香族二胺化合物可令一般式(11)所示之芳香族二鹵素化合物與一般式(12)所示之胺基苯酚衍生物反應而合成。



五、發明說明 (17)

(式 中，X 為表示鹵原子，R、n 為如前述)

反應為階段性進行，首先，1 分子之胺基苯酚衍生物為與芳香族二鹵素化合物反應生成一般式(13)所示之芳香族胺基鹵素化合物，且令該化合物再以一分子的胺基苯酚衍生物反應，則可生成一般式(1)所示之芳香族二胺化合物。

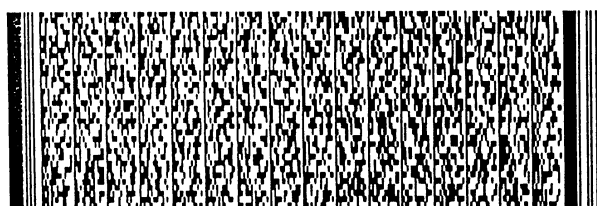


(式 中，R、n、X 為如前述)

反應可例如如下實施。

將胺基苯酚衍生物與芳香族二鹵素化合物於溶劑中混合，且於鹼性化合物存在下，加熱迴流。預先調製胺基苯酚衍生物之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽且使用做為原料亦可。胺基苯酚衍生物之鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽可例如令對應的胺基苯酚衍生物，以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、或氫化物予以造鹽則可輕易製造。

胺基苯酚衍生物或該鹽之使用量為芳香族二鹵素化合物之2莫耳倍至20莫耳倍，較佳為2.1莫耳倍至10莫耳倍。此



五、發明說明 (18)

些反應為於氮等惰性氣體環境下進行為佳。

本反應所用之鹼性化合物若為捕捉鹵化氫且對反應不造成影響者即可，並無特別限定，可列舉鋰、鈉、鉀等之鹼金屬之氫氧化物、氫化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、鎂、鈣等之鹼土金屬之氫氧化物、氫化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、鋰、鈉、鉀、鎂、鈣等之鹼金屬或鹼土金屬；甲醇鈉、乙醇鈉、第三丁醇鉀等之鹼金屬醇鹽；醋酸鈉、磷酸-氫鈉、磷酸-氫鉀等之鹼金屬弱酸鹽；吡啶、4-二甲胺基吡啶、三乙胺等之有機鹼；Amberlite-21(註冊商標)、Amberlite-93(註冊商標)等之弱鹼性離子交換樹脂等，但本發明並非僅限定於此些例示化合物。

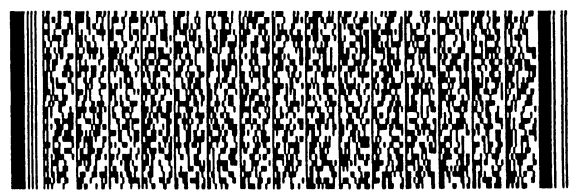
此些鹼性化合物可單獨使用且亦可混合使用二種以上。此些鹼性化合物之使用量相對於胺基苯酚衍生物，通常以0.5~20莫耳倍，較佳為0.8~10莫耳倍之範圍。

又，於促進反應之目的下亦可添加觸媒，其可列舉例如銅、氯化銅(I)、氯化銅(II)、溴化銅(I)、溴化銅(II)、碘化銅(I)、碘化銅(II)、氧化銅、硫酸銅、氟化鉀等，但當然不限定於此，且可根據與原料之組合而選定。

此些觸媒可單獨、或組合使用二種以上。

觸媒之使用量相對於芳香族二鹵素化合物，通常以0.01~1莫耳倍，較佳為0.02~0.5莫耳倍之範圍。

反應所用之溶劑若為不與反應受質和反應試劑、或產物反應之溶劑即可，並無特別限制，較佳可列舉乙腈等之腈類；己烷、甲苯或二甲苯等之烴類；乙二醇二甲醚及二甘



五、發明說明 (19)

醇二甲醚等之二元醇類；N,N-二甲基甲醯胺或N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類；二甲基亞砷、二甲基砷、四氫噻吩砷、1-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等；四氫呋喃、1,4-二噁烷等之醚類。

此些溶劑可單獨或混合使用。

溶劑之使用量雖無特別限定，但由反應效率及操作性而言，為原料芳香族二鹵素化合物之0.5~50質量倍，較佳為0.8~30質量倍。

反應溫度為受到反應溶劑及原料之反應性所左右，但通常為0~350℃，較佳為10~300℃，更佳為50~220℃之範圍。

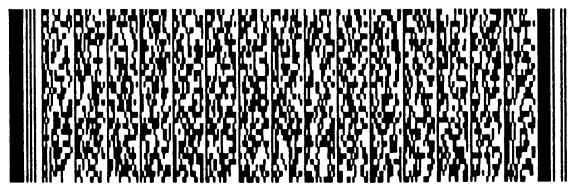
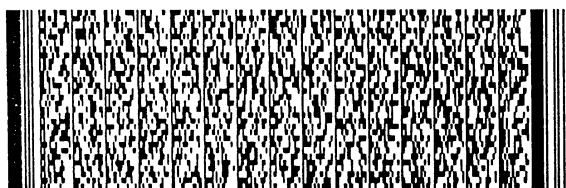
反應壓力可於常壓或加壓下實施均可，且雖可根據所用之溶劑和反應溫度而選擇，但為約0.1至10MPa之範圍。根據原料及溶劑，有時為溶劑之沸點以上的反應溫度，此時必須使用壓熱鍋於加壓下進行反應。

反應終了後，以有機溶劑萃取反應混合物後，蒸除溶劑，取得濃縮物。由此濃縮物以再結晶化、作成鹽酸鹽後予以再結晶且中和之方法、或以柱層析等予以純化為佳。

(芳香族二氟化合物或芳香族二鹵素化合物之製造方法)

一般式(3)所示之芳香族二氟化合物或一般式(11)所示之芳香族二鹵素化合物可令一般式(14)所示之二鹵素化苯類、與一般式(15)所示之鹵素化苯酚類或一般式(16)所示之二羥基苯類於鹼性化合物存在下反應則可取得。

一般式(3)所示之芳香族二氟化合物或一般式(11)所示



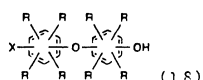
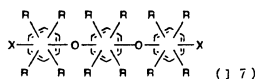
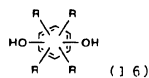
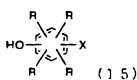
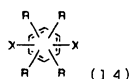
五、發明說明 (20)

之芳香族二鹵素化合物內， $n=3$ 之化合物(一般式(17))為令一般式(16)所示之二羥基苯類與2當量以上之一般式(14)所示之二鹵素化苯類反應則可取得。

一般式(3)所示之芳香族二鹵化合物或一般式(11)所示之芳香族二鹵素化合物內， $n=4$ 之化合物為令一般式(17)所示之三環性芳香族二鹵素化合物與一般式(15)所示之鹵素化酚類反應則可取得， $n=5$ 之化合物可令一般式(17)所示之三環性芳香族二鹵素化合物與一般式(18)所示之二環性鹵素化酚類反應則可取得。

一般式(18)所示之二環性鹵素化酚類為令一般式(14)所示之二鹵素化苯類與一般式(16)所示之二羥基苯類反應則可取得。

一般式(3)所示之芳香族二鹵化合物或一般式(11)所示之芳香族二鹵素化合物內， $n=6$ 之化合物為令一般式(3)或一般式(11)中之 $n=5$ 之化合物與一般式(15)所示之鹵素化酚類反應則可取得， $n=7$ 之化合物為令一般式(3)或一般式(11)中之 $n=5$ 之化合物與一般式(18)所示之二環性鹵素化酚類反應則可取得。



五、發明說明 (21)

(式(14)～式(18)中，R、X為如前述)

反應係可由例如下述之實施方法而得。

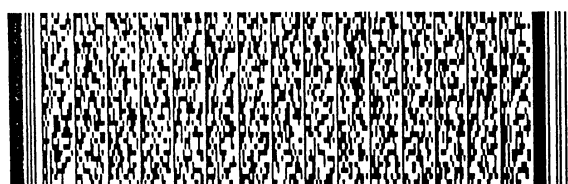
令一般式(14)所示之二鹵素化苯類、與一般式(15)所示之鹵素化酚類或一般式(16)所示之二羥基苯類於溶劑中混合，並於鹼性化合物存在下，加熱迴流。預先調製鹵素化酚類或二羥基苯類之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽且使用做為原料亦可。鹵素化酚類或二羥基苯類之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽可例如令對應的鹵素化酚類或二羥基苯類，以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、或氫化物予以造鹽則可輕易製造。

二鹵素化苯類之使用量為鹵素化酚類或二羥基苯類之0.5莫耳倍至30莫耳倍，較佳為1莫耳倍至20莫耳倍，更佳為2莫耳倍至15莫耳倍。

所使用之鹼性化合物可使用前述化合物。此些鹼性化合物可單獨使用且亦可混合使用二種以上。使用量若相對於二鹵素化苯類具有1當量以上即可。

反應所用之溶劑若為不與反應受質和反應試劑、或產物反應之溶劑即可，並無特別限制，較佳可列舉乙腈等之腈類；己烷、甲苯或二甲苯等之烴類；乙二醇二甲醚及二甘醇二甲醚等之二元醇類；N,N-二甲基甲醯胺或N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類；二甲基亞砷、二甲基砷、四氫噻吩砷、1-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等；四氫呋喃、1,4-二噁烷等之醚類。

這些溶劑可單獨或混合使用。



五、發明說明 (22)

溶劑之使用量雖無特別限定，但由反應效率及操作性而言，為原料鹵化酚類或二羥基苯類之0.5～50質量倍，較佳為0.8～30質量倍。

反應溫度為受到反應溶劑及原料之反應性所左右，但通常為0～350℃，較佳為10～300℃，更佳為50～220℃之範圍。

反應壓力可於常壓或加壓下實施均可，且雖可根據所用之溶劑和反應溫度而選擇，但為約0.1至10MPa之範圍。根據原料及溶劑，有時為溶劑之沸點以上的反應溫度，此時必須使用壓熱鍋於加壓下進行反應。

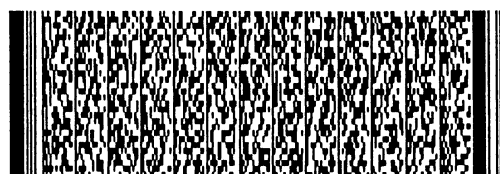
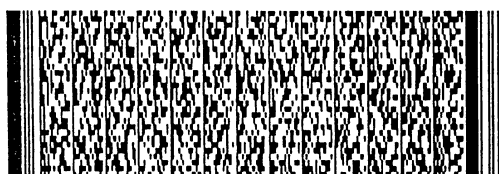
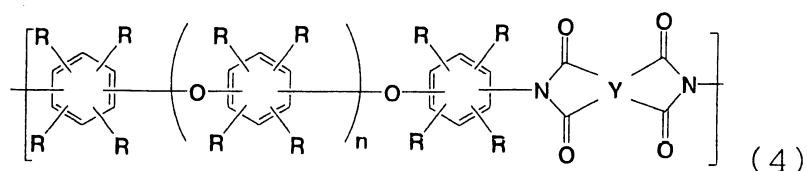
反應之終點可根據層析等予以追蹤，反應時間通常為0.1～100小時。

反應終了後，以有機溶劑萃取反應混合物後，蒸除溶劑，取得濃縮物。由此濃縮物以再結晶法、蒸餾、柱層析等予以純化為佳。

(聚醯亞胺)

其次具體說明本發明之聚醯亞胺。

本發明之聚醯亞胺為具有式(4)所示重複單位之聚醯亞胺。

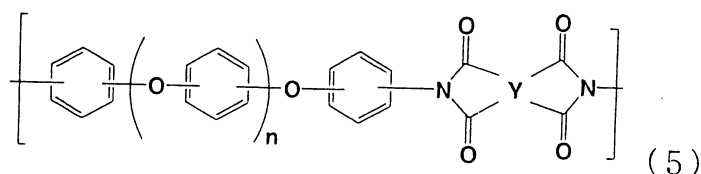


五、發明說明 (23)

此處，於式(4)中， n 為3~7之任一種整數，較佳為3~5之任一種整數。又， Y 為表示四價有機基， R 為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中所選出之原子或基。

於上述式(4)中， R 所示之烴基及鹵原子之例可列舉同於前述之芳香族二胺所列者。

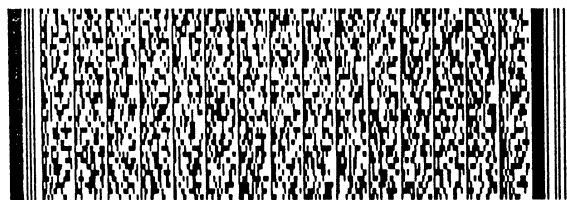
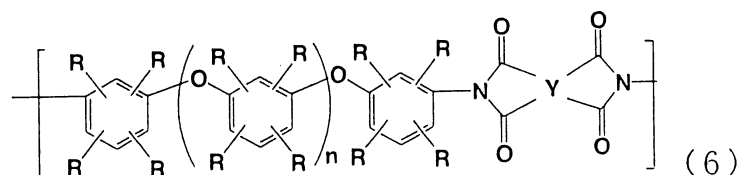
式(4)所示之重複單位中， R 為氫原子，即式(5)所示之重複單位為佳。



此處，式(5)中， n 為同上述。

於上述式(4)及(5)中，各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上，彼此位於鄰位或間位。但， $n=3$ 之情況，該雜原子為於全部之苯環上，彼此位於鄰位或間位。

式(4)所示之重複單位中，該雜原子彼此為間位，即式(6)所示之重複單位為佳。



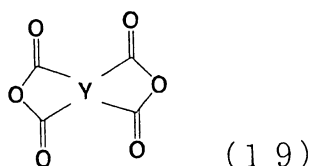
五、發明說明 (24)

此處，式(6)中，R為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及經基所組成群中選出之原子或基，Y為表示四價有機基，n為表示3~7之任一種整數。

如上述之聚醯亞胺可由對應之前述芳香族二胺化合物和酸二酐製造。

(四羧酸二酐)

於本發明之聚醯亞胺之製造中，與上述之芳香族二胺化合物反應的四羧酸二酐為如下式(19)所示。



於上述式(19)中，Y為表示四價有機基，具體而言，可列舉碳數2~27個之脂族基、脂環族基、單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、及芳香族基為直接或經由交聯成員相互連結的非縮合環式芳香族基。

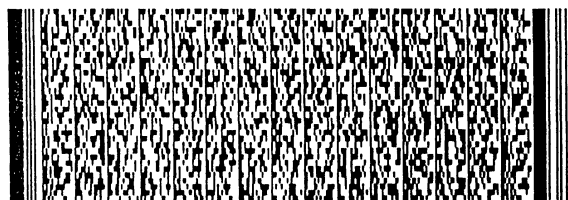
此處所使用之四羧酸二酐並無特別限制，可經由使用先前公知的四羧酸二酐，取得具有各式各樣玻璃轉移溫度的聚醯亞胺。

此處所使用之四羧酸二酐的具體例可列舉均苯四甲酸二酐、3-氟基均苯四甲酸二酐、3,6-二氟基均苯四甲酸二酐、3,6-雙(三氟甲基)均苯四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四羧



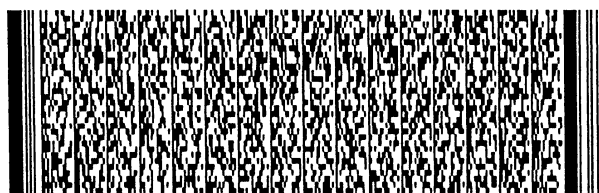
五、發明說明 (25)

酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯
 酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3'',
 4,4''-四苯基四羧酸二酐、3,3''',4,4'''-對聯四苯四羧
 酸二酐、3,3''',4,4''''-扭接苯基四羧酸二酐、
 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、亞甲基-4,4'-二酞酸二酐、
 1,1-亞乙基-4,4'-二酞酸二酐、2,2-亞丙基-4,4'-二酞酸
 二酐、1,2-伸乙基-4,4'-二酞酸二酐、1,3-伸丙基-4,4'-
 二酞酸二酐、1,4-伸丁基-4,4'-二酞酸二酐、1,5-伸戊基
 -4,4'-二酞酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧苯基)-1,1,1,3,3,3
 -六氟丙烷二酐、二氟亞甲基-4,4'-二酞酸二酐、1,1,2,2
 -四氟基-1,2-伸乙基-4,4'-二酞酸二酐、1,1,2,2,3,3-六
 氟基-1,3-伸丙基-4,4'-二酞酸二酐、1,1,2,2,3,3,4,4-
 八氟基-1,4-伸丁基-4,4'-二酞酸二酐、1,1,2,2,3,3,4,
 4,5,5-十氟基-1,5-伸戊基-4,4'-二酞酸二酐、氧基-4,4'
 -二酞酸二酐、硫基-4,4'-二酞酸二酐、磺基-4,4'-二
 酞酸二酐、1,3-雙(3,4-二羧苯基)-1,1,3,3-四甲基矽氧
 烷二酐、1,3-雙(3,4-二羧苯基)苯二酐、1,4-雙(3,4-二
 羧苯基)苯二酐、1,3-雙(3,4-二羧苯氧基)苯二酐、1,4-
 雙(3,4-二羧苯氧基)苯二酐、1,3-雙[2-(3,4-二羧苯
 基)-2-丙基]苯二酐、1,4-雙[2-(3,4-二羧苯基)-2-丙基]
 苯二酐、雙[3-(3,4-二羧苯氧基)苯基]甲烷二酐、雙
 [4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]甲烷二酐、2,2-雙[3-(3,4-二
 羧苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧苯氧基)
 苯基]丙烷二酐、2,2-雙[3-(3,4-二羧苯氧基)苯基]-1,1,



五、發明說明 (26)

1, 3, 3, 3-六氟丙烷二酐、2, 2-雙[4-(3, 4-二羧苯氧基)苯基]丙烷二酐、雙(3, 4-二羧苯氧基)二甲基矽烷二酐、
 1, 3-雙(3, 4-二羧苯氧基)-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷二酐、
 2, 3, 6, 7-萘四羧酸二酐、1, 2, 5, 6-萘四羧酸二酐、3, 4, 9, 10-菲四羧酸二酐、2, 3, 6, 7-蒽四羧酸二酐、1, 2, 7, 8-菲四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-環丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、環己烷-1, 2, 3, 4-四羧酸二酐、環己烷-1, 2, 4, 5-四羧酸二酐、3, 3'-4, 4'-雙環己基四羧酸二酐、羧基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、亞甲基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、1, 2-伸乙基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、1, 1-亞乙基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、2, 2-亞丙基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟基-2, 2-亞丙基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、氧基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、硫基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、磺基-4, 4'-雙(環己烷-1, 2-二羧酸)二酐、2, 2'-二氟基-3, 3'-4, 4'-聯苯四羧酸二酐、
 5, 5'-二氟基-3, 3', 4, 4'-聯苯四羧酸二酐、6, 6'-二氟基-3, 3'-4, 4'-聯苯四羧酸二酐、2, 2', 5, 5', 6, 6'-六氟基-3, 3', 4, 4'-聯苯四羧酸二酐、2, 2'-雙(三氟甲基)-3, 3'-4, 4'-聯苯四羧酸二酐、5, 5'-雙(三氟甲基)-3, 3', 4, 4'-聯苯四羧酸二酐、6, 6'-雙(三氟甲基)-3, 3'-4, 4'-聯苯四羧酸二酐、2, 2', 5, 5'-四(三氟甲基)-3, 3', 4, 4'-聯苯四羧酸二酐、2, 2', 6, 6'-四(三氟甲基)-3, 3', 4, 4'-聯苯四



五、發明說明 (27)

羧酸二酐、5, 5', 6, 6' - 四(三氟甲基)-3, 3', 4, 4' - 聯苯四
 羧酸二酐、2, 2', 5, 5', 6, 6' - 六(三氟甲基)-3, 3', 4, 4' - 聯
 苯四羧酸二酐、3, 3' - 二氟氧基-4, 4' - 二酞酸二酐、5, 5' -
 二氟氧基-4, 4' - 二酞酸二酐、6, 6' - 二氟氧基-4, 4' - 二酞酸
 二酐、3, 3', 5, 5', 6, 6' - 六氟氧基-4, 4' - 二酞酸二酐、
 3, 3' - 雙(三氟甲基)氧基-4, 4' - 二酞酸二酐、5, 5' - 雙(三
 氟甲基)氧基-4, 4' - 二酞酸二酐、6, 6' - 雙(三氟甲基)氧基
 -4, 4' - 二酞酸二酐、3, 3', 5, 5' - 四(三氟甲基)氧基-4, 4' -
 二酞酸二酐、3, 3', 6, 6' - 四(三氟甲基)氧基-4, 4' - 二酞酸
 二酐、5, 5', 6, 6' - 四(三氟甲基)氧基-4, 4' - 二酞酸二酐、
 3, 3', 5, 5', 6, 6' - 六(三氟甲基)氧基-4, 4' - 二酞酸二酐、
 3, 3' - 二氟磺醯基-4, 4' - 二酞酸二酐、5, 5' - 二氟磺醯基
 -4, 4' - 二酞酸二酐、6, 6' - 二氟磺醯基-4, 4' - 二酞酸二
 酐、3, 3', 5, 5', 6, 6' - 六氟磺醯基-4, 4' - 二酞酸二酐、
 3, 3' - 雙(三氟甲基)磺醯基-4, 4' - 二酞酸二酐、5, 5' - 雙
 (三氟甲基)磺醯基-4, 4' - 二酞酸二酐、6, 6' - 雙(三氟甲
 基)磺醯基-4, 4' - 二酞酸二酐、3, 3', 5, 5' - 四(三氟甲基)
 磺醯基-4, 4' - 二酞酸二酐、3, 3', 6, 6' - 四(三氟甲基)磺醯
 基-4, 4' - 二酞酸二酐、5, 5', 6, 6' - 四(三氟甲基)磺醯基
 -4, 4' - 二酞酸二酐、3, 3', 5, 5', 6, 6' - 六(三氟甲基)磺醯
 基-4, 4' - 二酞酸二酐、3, 3' - 二氟基-2, 2-全氟亞丙基
 -4, 4' - 二酞酸二酐、5, 5' - 二氟基-2, 2-全氟亞丙基-4, 4' -
 二酞酸二酐、6, 6' - 二氟基-2, 2-全氟亞丙基-4, 4' - 二酞酸
 二酐、3, 3', 5, 5', 6, 6' - 六氟基-2, 2-全氟亞丙基-4, 4' - 酞



五、發明說明 (28)

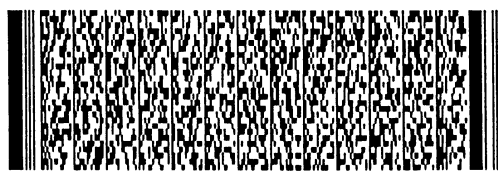
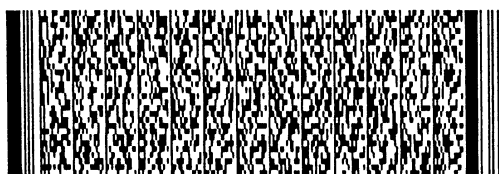
酸二酐、3,3'-雙(三氟甲基)-2,2-全氟亞丙基-4,4'-二酐
 酸二酐、5,5'-雙(三氟甲基)-2,2-全氟亞丙基-4,4'-二酐
 酸二酐、6,6'-二氟基-2,2-全氟亞丙基-4,4'-二酐
 酸二酐、3,3',5,5'-四(三氟甲基)-2,2-全氟亞丙基-4,4'-二酐
 酸二酐、3,3',6,6'-四(三氟甲基)-2,2-全氟亞丙基-4,4'-
 -二酐
 酸二酐、5,5',6,6'-四(三氟甲基)-2,2-全氟亞丙基-4,4'-
 -二酐
 酸二酐、3,3',5,5',6,6'-六(三氟甲基)-2,2-
 全氟亞丙基-4,4'-二酐
 酸二酐、9-苯基-9-(三氟甲基)咕
 吨-2,3,6,7-四羧酸二酐、9,9-雙(三氟甲基)咕吨-2,3,6,
 7-四羧酸二酐、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二
 酐、9,9-雙[4-(3,4-二羧基)苯基]芴二酐、9,9-雙[4-(2,
 3-二羧基)苯基]芴二酐等。其可單獨或組合使用。

此處所使用之四羧酸中，以均苯四甲酸二酐、3,3',
 4,4'-聯苯四羧酸二酐、氧基-4,4'-二酐
 酸二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基)苯基]丙烷二酐、乙二醇雙偏苯三甲
 酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷
 二酐等為較佳使用。

(其他之二胺化合物)

本發明之聚醯亞胺可併用本發明之芳香族二胺化合物和
 其他之二胺化合物做為二胺成分，亦包含前述芳香族二胺
 化合物及其他二胺化合物與四羧酸二酐反應所得的聚醯亞
 胺。將聚醯亞胺使用做為接黏劑時，於不妨礙其目的之範
 圍中可併用其他之二胺化合物。

此類其他之二胺化合物例可列舉

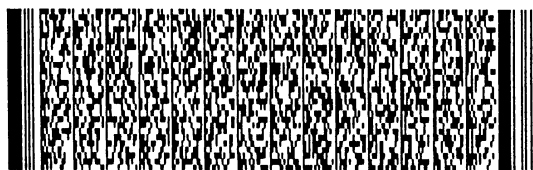


五、發明說明 (29)

1, 3- 雙(4-(3- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 3- 雙(4-(2- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(3-(3- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(3-(2- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(4-(3- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(4-(2- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(2-(2- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(2-(3- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 2- 雙(4-(3- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 2- 雙(4-(2- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 3- 雙(4-(3- 胺苯氧基)苯氧基)-2- 乙基苯、1, 3- 雙(4-(3- 胺苯氧基)苯氧基)-2, 5- 二甲基苯、1, 3- 雙(4-(2- 胺基-6- 甲基苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(3-(3- 胺苯氧基)苯氧基)-2, 5- 二- 第三丁基苯、1, 4- 雙(3-(2- 胺基-3- 丙基苯氧基)苯氧基)苯、

1, 3- 雙(3- 胺苯氧基)苯、1, 4- 雙(3- 胺苯氧基)苯、1, 4- 雙(4- 胺苯氧基)苯、

1, 2- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 2- 雙(4-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 2- 雙(2-(4-(胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 3- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 3- 雙(2-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 3- 雙[4-(3- 胺苯氧基)苯甲醯基]苯、1, 3- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙(2-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 4- 雙[4-(3- 胺苯氧基)苯甲醯基]苯、1, 4- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)苯、1, 3- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)-4- 甲基苯、1, 3- 雙(2-(4- 胺苯氧基)-4- 第三丁基苯氧基)苯、1, 4- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)-2, 3- 二甲基苯、1, 2- 雙(3-(4- 胺苯氧基)苯氧基)-3- 正丁基苯、1, 4- 雙[4-(4- 胺



五、發明說明 (30)

苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、

間-苯二胺、鄰-苯二胺、對-苯二胺、間-胺基苄胺、對-胺基苄胺、

3,3'-二胺基二苯酮、3,4'-二胺基二苯酮、4,4'-二胺基二苯酮、

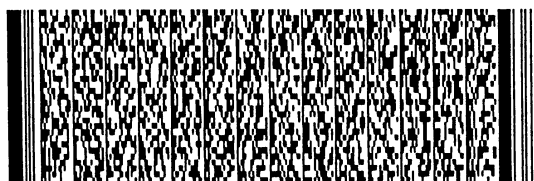
3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、

4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、

雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]乙烷、1,1-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]乙烷、2,2-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]丁烷、

2,2-雙[3-(3-胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、

雙(2-(2-胺苯氧基)苯基)醚、雙(2-(3-胺苯氧基)苯基)醚、雙(2-(4-胺苯氧基)苯基)醚、雙(3-(2-胺苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-胺苯氧基)苯基)醚、雙(3-(4-胺苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2-胺苯氧基)苯基)醚、雙(4-(3-胺苯氧基)苯基)醚、



五、發明說明 (31)

2-(3-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、3-(3-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、4-(3-(2-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、2-(4-(2-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、3-(4-(2-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、4-(4-(2-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、2-(4-(3-(2-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、3-(4-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、4-(4-(3-(4-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯胺、

雙(3-(3-胺苯氧基)-4-甲基苯基)醚、雙(3-(3-胺苯氧基)-2-異丁苯基)醚、雙(3-(2-胺基-3-甲基苯氧基)苯基)醚、雙(2-(3-胺基-2-甲基苯氧基)苯基)醚、雙(3-(3-胺基-2-甲基苯氧基)-5-苯基苯基)醚、

雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]醚、

4,4'-雙[3-(4-胺苯氧基)苯甲醯基]二苯醚、4,4'-雙[3-(3-胺苯氧基)苯甲醯基]二苯醚、

4,4'-雙[4-(4-胺基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯酮、

4,4'-雙(3-胺苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺苯氧基)聯苯、

雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]酮、

雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]硫、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]硫、雙(3-胺苯基)硫、(3-胺苯基)(4-胺苯基)硫、雙(4-



五、發明說明 (32)

胺苯基)硫、

雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]硫、雙[4-(胺苯氧基)苯基]亞
 碲、雙(3-胺苯基)亞碲、(3-胺苯基)(4-胺苯基)亞碲、

雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]碲、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]
 碲、雙(3-胺苯基)碲、(3-胺苯基)(4-胺苯基)碲、雙(4-
 胺苯基)碲、

4,4'-雙[4-(4-胺基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]聯苯
 碲、雙[4-{4-(4-胺苯氧基)苯氧基}苯基]碲、

雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷、雙(10-胺基十亞甲基)
 四甲基二矽氧烷、雙(3-胺苯氧甲基)四甲基二矽氧烷等。
 此類其他之二胺化合物為單獨或可組合使用。

使用如上述其他之二胺化合物時，上述其他二胺化合物
 於所使用之全部二胺化合物100莫耳%中，通常以0.01~99
 莫耳%、較佳為0.1~50莫耳%之份量。以此類份量使用其
 他之二胺化合物，則可調整本發明之聚醯亞胺的玻璃轉移
 溫度(Tg)。

(聚醯亞胺終端封黏劑)

製造本發明之聚醯亞胺時，令反應系中所投入之二胺化
 合物和四羧酸二酐之使用量由理論等量稍微偏差，則可調
 節所得聚醯亞胺的分子量。於此情況中，為了令過剩的聚
 胺基或酸酐基惰性化，乃令分子終端以二羧酸酐或單胺反
 應，則可將聚醯亞胺之終端封黏。

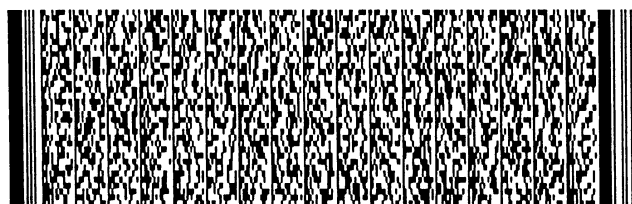
將聚醯亞胺終端封黏所用之二羧酸酐例可列舉例如酞酸
 酐、2,3-二苯酮二羧酸酐、3,4-二苯酮二羧酸酐、2,3-二



五、發明說明 (33)

羧苯基苯基醚酐、2,3-聯苯二羧酸酐、3,4-聯苯二羧酸酐、2,3-二羧苯基苯基砒酐、3,4-二羧苯基苯基砒酐、2,3-二羧苯基苯基硫酐、1,2-萘二羧酸酐、2,3-萘二羧酸酐、1,8-萘二羧酸酐、1,2-蒽二羧酸酐、2,3-蒽二羧酸酐、1,9-蒽二羧酸酐等。此些二羧酸酐亦可於分子內具有不與胺或二羧酸酐具有反應性之基。

又，單胺之例可列舉例如苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺、2,3-二甲苯胺、2,4-二甲苯胺、2,5-二甲苯胺、2,6-二甲苯胺、3,4-二甲苯胺、3,5-二甲苯胺、鄰-氯苯胺、間-氯苯胺、對-氯苯胺、鄰-氯苯胺、鄰-溴苯胺、間-溴苯胺、鄰-硝基苯胺、間-硝基苯胺、對-硝基苯胺、鄰-胺基苯酚、間-胺基苯酚、對-胺基苯酚、鄰-醯苯胺、間-醯苯胺、對-醯苯胺、鄰-醯乙氧基苯胺、間-醯乙氧基苯胺、對-醯乙氧基苯胺、鄰-胺基苯甲醛、間-胺基苯甲醛、對-胺基苯甲醛、鄰-胺基苄腈、間-胺基苄腈、對-胺基苄腈、2-胺基聯苯、3-胺基聯苯、4-胺基聯苯、2-胺基苯酚苯基醚、3-胺基苯酚苯基醚、4-胺基苯酚苯基醚、2-胺基二苯酮、3-胺基二苯酮、4-胺基二苯酮、2-胺基苯酚苯基硫、3-胺基苯酚苯基硫、4-胺基苯酚苯基硫、2-胺基苯酚苯基砒、3-胺基苯酚苯基砒、4-胺基苯酚苯基砒、 α -萘胺、 β -萘胺、1-胺基-2-萘酚、2-胺基-1-萘酚、4-胺基-1-萘酚、5-胺基-1-萘酚、5-胺基-1-萘酚、5-胺基-2-萘酚、7-胺基-2-萘酚、8-胺基-2-萘酚、1-胺基蒽、2-胺基蒽、9-胺基蒽等。此些單胺亦可於分子



五、發明說明 (34)

內具有不與胺或二羧酸酐具有反應性之基。

(反應方法)

於本發明中，將芳香族二胺化合物與四羧酸二酐、及所得之聚醯亞胺終端予以封黏所使用的二羧酸酐和/或單胺進行添加、反應之方法可列舉(A)令四羧酸二酐與二胺反應後，添加二羧酸酐或單胺並且繼續反應之方法、(B)於二胺中加入二羧酸酐令其反應後，添加四羧酸二酐，再繼續反應之方法、(C)於四羧酸二酐中加入單胺令其反應後，添加二胺，再繼續反應之方法，(D)將四羧酸二酐、二胺及二羧酸酐或單胺同時添加，且進行反應之方法等。

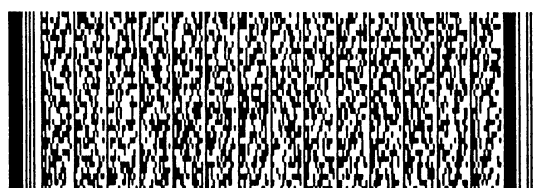
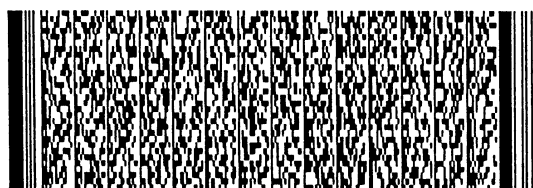
(反應溶劑)

這些反應於有機溶劑中進行為佳。此反應所使用之溶劑可列舉例如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,2-二甲基乙烷、N-環己基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基己內醯胺、1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧乙氧基)乙烷、雙[2-(甲氧乙氧)乙基]醚、四氫呋喃、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、吡啶、甲基吡啶、二甲基亞砷、二甲基砷、四甲基脲、六甲基磷醯胺、環己酮、環戊酮、苯酚、甲苯酚、氯苯酚、茴香醚、苯、甲苯、二甲苯等。

使用此有機溶劑之反應液中的原料濃度通常為2~50重量%、較佳為5~30重量%。

(反應條件)

使用有機溶劑進行此反應時，反應溫度較佳為60℃以



五、發明說明 (35)

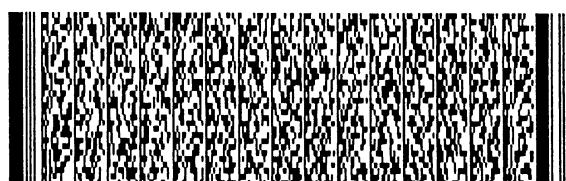
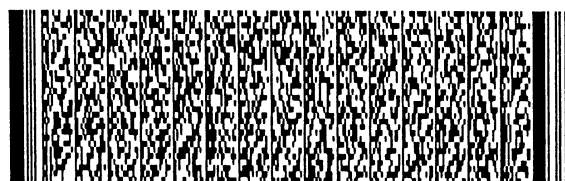
下，更佳為 50°C 以下。反應壓力並無特別限定，可於常壓下順利進行反應。反應時間雖根據反應溶劑之種類及反應溫度而異，但於上述反應條件中，較佳為 $0.5\sim 24$ 小時左右。

以如上述之反應條件進行反應，則可生成本發明聚醯亞胺之前質聚醯胺酸。此聚醯胺酸較佳為於 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 中加熱，則可令此聚醯胺酸予以醯亞胺化。又，使用如醋酸酐之醯亞胺化劑予以醯亞胺化，則同樣可取得具有對應聚醯胺酸重複單位的聚醯亞胺。

除了經由此類聚醯胺酸之聚醯亞胺之製造方法以外，可令芳香族二胺化合物與四羧酸二酐較佳於 $130\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下反應，則可同時進行聚醯胺酸之生成和熱醯亞胺化反應，可一階段製造本發明之聚醯亞胺。即，令芳香族二胺化合物與四羧酸二酐、及視需要在令聚醯亞胺終端惰性化之情形中，將單胺化合物和/或二羧酸酐於有機溶劑中懸浮或溶解，較佳一邊於 $130^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 加熱一邊反應，則可同時進行聚醯胺酸之生成反應、和聚醯胺酸之脫水醯亞胺化反應，生成本發明之聚醯亞胺。

(聚醯亞胺之分子量)

聚醯亞胺之分子量並無特別限制，可根據用途和加工方法，作成任意的分子量。本發明之聚醯亞胺可經由調節所使用之二胺、四羧酸二酐、單胺和/或二羧酸酐之份量比，例如將本聚醯亞胺前質之聚醯胺酸以 0.5g/dl 之濃度於 N,N -二甲基乙醯胺中溶解後，可令 35°C 下所測定之對數



五、發明說明 (36)

黏度值為0.1~3.0dl/g之任意值。又，令本聚醯亞胺於9重量份之對-氯苯酚和1重量份之苯酚之混合溶劑中，以0.5g/dl之濃度加熱溶解後，可令35℃中所測定之對數黏度值為0.1~3.0dl/g之任意值。

本發明之聚醯亞胺儘管具有非常高的耐熱性，但仍為熱可塑性，具有玻璃轉移溫度(Tg)。本發明之聚醯亞胺之玻璃轉移溫度(Tg)通常為160℃以下，較佳為在30~150℃之範圍內。因此，本發明之聚醯亞胺不會因加熱而熱分解軟化，且軟化之聚醯亞胺為顯示良好的接黏性。為了將聚醯亞胺之玻璃轉移溫度(Tg)如上述調整，除了原料之芳香族二胺化合物以外，加上四羧酸二酐之種類為特別重要的要素。

(其他樹脂之配合)

本發明之聚醯亞胺可在不損害本發明目的之範圍內配合使用其他樹脂。此處其他樹脂之例可列舉聚乙烯聚丙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚醯胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚硫苯、改質聚氧苯、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、雙馬來醯亞胺及環氧樹脂等。

[實施例]

以下，根據實施例更加詳細說明本發明，但本發明並非被此些實施例所限定。

(聚醯亞胺物性值之測定方法)

尚，以下所示之實施例及比較例中之聚醯亞胺的物性為根據以下記載之方法測定。



五、發明說明 (37)

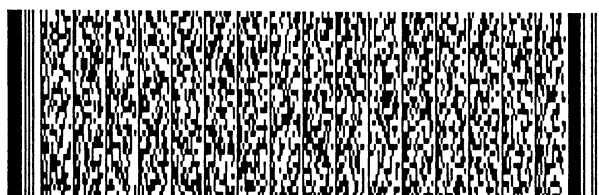
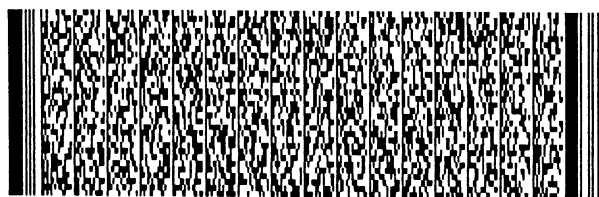
聚醯胺酸之對數黏度：於N,N-二甲基乙醯胺中將測定對象之聚醯胺酸以0.5dl/g之濃度溶解後，於35℃中測定。

玻璃轉移溫度(Tg)：以差示掃描熱量計(股份有限公司Mac-Science製、DSC3110)測定。

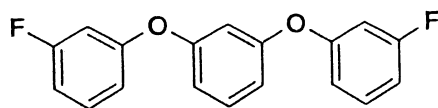
90度剝離接黏強度：根據IPC-TM-650 method.2,4,9測定。

(實施例1) 1,3-雙(3-氟苯氧基)苯之合成

於SUS製3公升壓熱鍋中氮氣環境下加入間苯二酚76.4克(0.693莫耳)、間-二氟苯382克(3.34莫耳)、碳酸鉀500克(3.62莫耳)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(以下簡稱為DMI)1公升，密閉後，將反應容器內進行氮氣更換，一邊攪拌一邊令內溫升溫至220℃為止。於220℃下加熱攪拌20小時。其間之內壓為0.7MPa以下。以高速液體層析(HPLC)確認反應之進行。中間體之3-(3-氟苯氧基)苯酚為於此時大約消失。冷卻至室溫後，由反應混合物中濾除鹽。於所得之濾液中加入甲苯1公升和水2公升並進行分液操作，分取有機層後，以5%氫氧化鈉水溶液1公升洗淨後，以水1公升洗淨。將溶劑及原料之二氟苯減壓蒸除後，以HPLC定量時，1,3-雙(3-氟苯氧基)苯之反應產率為63%。將所得之粗化合物以減壓蒸餾(bp190℃/6.5hPa)純化取得無色油狀物1,3-雙(3-氟苯氧基)苯109克(0.365莫耳、純度(HPLC)99%、產率53%)。化合物之構造和物性為如下。



五、發明說明 (38)



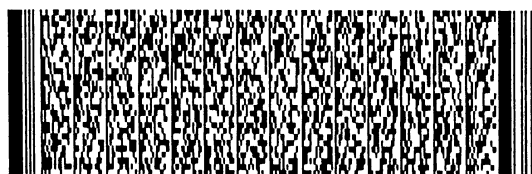
【0067】

 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3) δ : 6.74–7.04 (m, 9H), 7.39–7.47 (m, 3H)FD-質 量 298 (M $^+$)

(實施例2) 1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯之合成

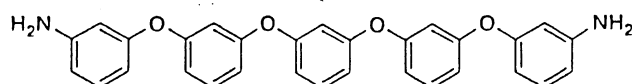
於氮氣環境下，將間-胺基苯酚742克(6.8莫耳)、碳酸鉀1025克(7.42莫耳)、1,3-雙(3-氟苯氧基)苯340克(1.14莫耳)加至DMI 4.64公升中，並於210~215℃下加熱攪拌50小時。以高速液體層析(HPLC)確認反應之進行。中間體之3-(3-胺苯氧基)苯基3-(3-氟苯氧基)苯基醚大約消失時停止反應。冷卻至室溫後，由反應混合物中濾除鹽。於所得之濾液中加入甲苯3公升和水6公升並進行分液操作，分取有機層後，以1%氫氧化鈉水溶液6公升洗淨二次後，以水6公升洗淨二次。將有機層分液後，加入無水硫酸鎂180克將其脫水，並且濾除硫酸鎂。於所得之溶液中加入甲醇1.2公升和37%鹽酸水溶液225克並於室溫攪拌。

由該溶液中將甲醇減壓蒸除，則可令1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯之鹽酸鹽之白色結晶於甲苯中沈降。將所得之粗鹽酸鹽濾除後，以甲苯3公升洗淨，並加入醋酸乙酯4.8公升和異丙醇1.2公升之混合溶劑中，於室溫下攪拌30分鐘。將鹽酸鹽濾除後，以醋酸乙酯3公升洗淨，並加



五、發明說明 (39)

入5%氫氧化鈉水溶液6公升和醋酸乙酯6公升之混合物中並且攪拌後，分取有機層。於所得之有機層中加入無水硫酸鎂180克並脫水，且濾除硫酸鎂。將溶劑減壓蒸除後，減壓乾燥，則可取得油狀物之1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯510克(1.02莫耳、純度(HPLC)97.8%、產率90%)。化合物之構造和物性為如下。



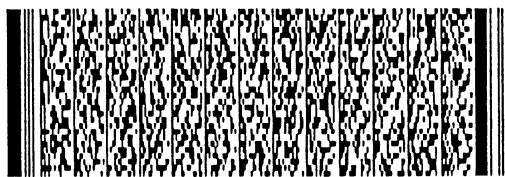
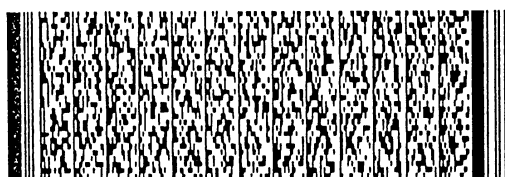
[0071]

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3) δ : 5.24 (s, 4H), 6.12–6.16 (ddd, 2H, $J = 7.83, 2.43, 0.82$ Hz), 6.23 (t, 2H, $J = 2.30$ Hz), 6.33–6.37 (ddd, 2H, $J = 7.83, 2.43, 0.82$ Hz), 6.61 (t, 2H, $J = 2.43$ Hz), 6.67 (t, 1H, $J = 2.43$ Hz), 6.71–6.80 (m, 6H), 6.99 (t, 2H, $J = 7.83$ Hz), 7.35 (t, 2H, $J = 7.83$ Hz), 7.38 (t, 1H, $J = 7.83$ Hz)

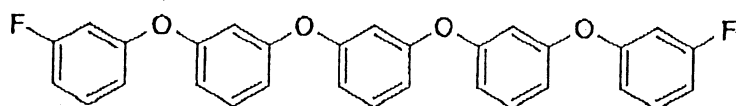
FD-質量476 (M^+)

(實施例3) 1,3-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯之合成

於氮氣環境下，將間苯二酚1克(9毫莫耳)懸浮於DMI20毫升中，加入碳酸鉀2克(15毫莫耳)並攪拌30分鐘。加入間-二氟苯5克(45毫莫耳)，並將懸浮液移至壓熱鍋，且於220℃、0.6MPa下加熱攪拌20小時。進行分液操作，分取有機層，將溶劑及原料之二氟苯減壓蒸除。殘渣以柱層析進行純化，取得無色油狀物之1,3-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯0.34克(0.72毫莫耳、產率8%、純度(HPLC)97%)。化合物之構造和物性為如下。



五、發明說明 (40)

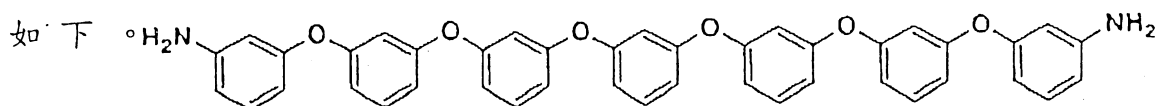


$^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3) δ : 6.72–7.01 (m, 15H), 7.38–7.46 (m, 5H)

FD-質量 482 (M+)

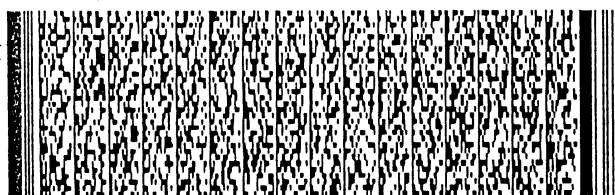
(實施例4) 1,3-雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯之合成

於氮氣環境下，將間-胺基苯酚1克(9毫莫耳)溶解於DMI20毫升，加入碳酸鉀2克(15毫莫耳)並攪拌30分鐘。加入1,3-雙(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯1克(2毫莫耳)，並於210℃加熱攪拌14小時。以HPLC確認反應之進行，且於中間體之3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯基3-(3-(3-氟苯氧基)苯氧基)苯基醚大約消失時停止反應。以實施例2同樣之操作進行分液操作，並分取有機層，減壓蒸除溶劑。殘渣以柱層析進行純化，取得黃色油狀物之1,3-雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯氧基)苯1.1克(1.6毫莫耳、產率86%、純度(HPLC)98%)。化合物之構造和目的物之物性為



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3) δ : 5.21 (s, 4H), 6.11–6.12 (ddd, 2H, $J = 7.83, 2.16, 0.81$ Hz), 6.21 (t, 2H, $J = 2.16$ Hz), 6.31–6.36 (ddd, 2H, $J = 7.83, 2.16, 0.81$ Hz), 6.60 (t, 2H, $J = 2.16$ Hz), 6.67–6.82 (m, 13H), 6.98 (t, 2H, $J = 8.10$ Hz), 7.31–7.42 (m, 5H)

FD-質量 660 (M+)



五、發明說明 (41)

(實施例5)

於具備攪拌機及氮導入管之容器中，放入1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯(實施例2之化合物)9.530克(0.020莫耳)及N,N-二甲基乙醯胺56.699克(0.020莫耳)，並於氮氣環境下攪拌30分鐘。

其後，於此溶液中，將均苯四甲酸二酐4.144克(0.019莫耳)一邊注意溶液溫度之上升一邊分批加入，且於室溫攪拌24小時製造聚醯胺酸。

所得聚醯胺酸之對數黏度為0.46dl/g。

取出此聚醯胺酸之一部分，於玻璃板上澆鑄後，由50℃至270℃為止以升溫速度7℃/分鐘加熱，取得厚度10 μm 之薄膜。所得聚醯亞胺薄膜之玻璃轉移溫度(T_g)為160℃。

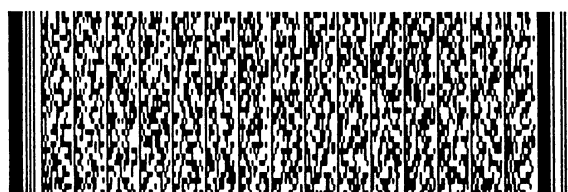
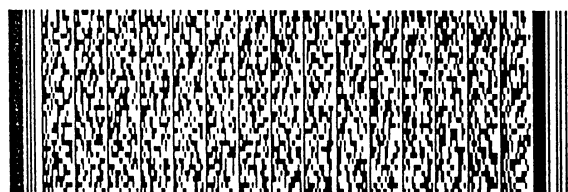
又，為了確認聚醯亞胺之低溫接黏性，乃將所得之聚醯胺酸於KAPTON™ 200EN(DUPONT-TORAY股份有限公司製聚醯亞胺、厚度50 μm)上澆鑄，並由50℃至270℃為止以升溫速度7℃加熱取得全厚度60 μm 的接黏膠帶。

將此接黏膠帶對銅箔(日本電解股份有限公司製、SLP-18)使用脈衝黏合劑(KEL股份有限公司製、TC-1320UD)，於200℃、3MPa、8秒之條件下進行加熱壓黏。

使用如上述處理所得之試驗片，根據IPC-TM-650 method 2,4,9進行90度剝離試驗，結果剝離接黏強度為1.94kN/m。

結果記載於表1。

(實施例6~9)



五、發明說明 (42)

於實施例5中，除了使用表1所示之各種四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐以外，同樣處理製造聚醯胺酸，測定此對數黏度。

更且，由聚醯胺酸同實施例5處理調製聚醯亞胺，並且同實施例5處理測定玻璃轉移溫度(Tg)，並測定剝離接黏強度。

結果記載於表1。

(實施例10)

於具備攪拌機及氮導入管之容器中，放入1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯9.530克(0.020莫耳)及N,N-二甲基乙醯胺61.667克，並於氮氣環境下攪拌30分鐘。

其後，於此溶液中，將3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐5.590克(0.019莫耳)一邊注意溶液溫度之上升一邊分批加入，且於室溫攪拌24小時。

於此溶液中加入酞酸酐0.296克(0.002莫耳)後，再攪拌4小時製造聚醯胺酸。

如此所得聚醯胺酸之對數黏度為0.45dl/g。

使用此聚醯胺酸，同實施例5處理予以熱醯亞胺化。

所得之聚醯亞胺的玻璃轉移溫度(Tg)為155℃。

又，同樣處理製造接黏膠帶，測定剝離接黏強度時，為2.24kN/m。

結果記載於表1。

(實施例11)

於實施例10中，除了使用2,2-雙[4-(3,4-二羧苯氧基)]



五、發明說明 (43)

苯基]丙烷二酐代替3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐以外，同樣處理製造聚醯胺酸，並測定對數黏度。

更且，使用此聚醯胺酸製造聚醯亞胺，並且測定玻璃轉移溫度(T_g)及剝離接黏強度。

結果記載於表1。

(實施例12)

於實施例5中，除了使用1,3-雙(3-(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯(實施例4之化合物)做為二胺化合物，且使用3,3',4,4'-二苯酮四羧酸做為酸二酐以外，同樣處理製造聚醯胺酸，並測定對數黏度。

更且，使用此聚醯胺酸製造聚醯亞胺，並且測定玻璃轉移溫度(T_g)及剝離接黏強度。

結果記載於表1。

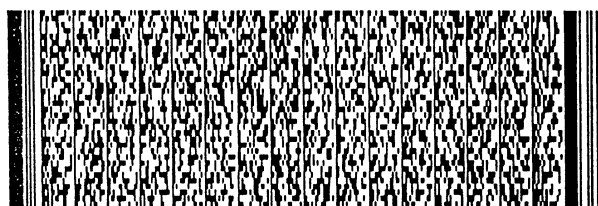
(比較例1~5)

於實施例5中，除了使用1,3-雙(3-胺苯氧基)苯代替1,3-雙(3-(3-胺苯氧基)苯氧基)苯，且使用表1所示之化合物做為酸二酐以外，同樣處理製造聚醯胺酸，並使用此聚醯胺酸製造聚醯亞胺。

同實施例5處理測定聚醯胺酸之對數黏度、聚醯亞胺之玻璃轉移溫度(T_g)及剝離接黏強度。

結果記載於表1。

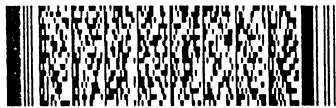
如表1所記載般，有無法有效測定剝離接黏強度者(剝離接黏強度=0 kN/m)，即使於表現接黏強度時，剝離接黏強度均顯示1 kN/m以下之低值。



五、發明說明 (44)

[表 1]

	二胺 ^{*1)}	酸二酐 ^{*2)}		聚醯胺酸之對 數黏度	聚醯亞胺之 Tg	剝離接黏強度
單位	mol	mol	mol	dl/g	℃	kN/m
實施例 5	APB5 (0.020)	PMDA (0.019)		0.46	160	1.94
實施例 6	APB5 (0.020)	BPDA (0.019)		0.49	156	2.29
實施例 7	APB5 (0.020)	BTDA (0.019)		0.50	153	2.12
實施例 8	APB5 (0.020)	ODPA (0.0190)		0.44	136	2.28
實施例 9	APB5 (0.020)	BisA-DA (0.019)		0.47	137	2.20
實施例 10	APB5 (0.020)	BPDA (0.019)	PA (0.002)	0.45	155	2.24
實施例 11	APB5 (0.020)	BisA-DA (0.019)	PA (0.002)	0.45	136	2.11
實施例 12	APB7 (0.020)	BTDA (0.019)		0.54	137	2.13
比較例 1	APB (0.020)	PMDA (0.019)		0.45	202	0
比較例 2	APB (0.020)	BPDA (0.019)		0.48	191	0
比較例 3	APB (0.020)	BTDA (0.019)		0.49	195	0
比較例 4	APB (0.020)	ODPA (0.019)		0.43	166	0.63
比較例 5	APB (0.020)	BisA-DA (0.019)		0.46	158	0.82



五、發明說明 (45)

註*1) APB5:1, 3- 雙(3-(3- 胺 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯

APB7 1, 3- 雙(3-(3-(3- 胺 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯 氧 基) 苯

APB: 1, 3- 雙(3- 胺 苯 氧 基) 苯

*2) PMDA: 均 苯 四 甲 酸 二 酐

BPDA: 3, 3', 4, 4' - 聯 苯 四 羧 酸 二 酐

BTDA: 3, 3', 4, 4' - 二 苯 酮 四 羧 酸 二 酐

ODPA: 雙(二 羧 苯 基) 醚 二 酐

BisA-DA: 2, 2- 雙[4-(3, 4- 二 羧 苯 氧 基) 苯 基] 丙 烷 二 酐

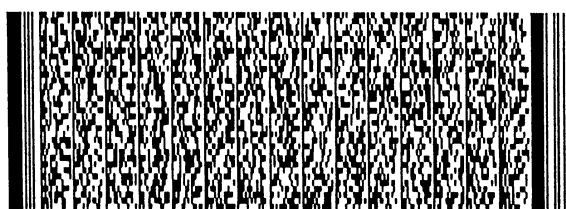
PA: 酞 酸 酐

[發 明 之 效 果]

根據本發明，則可提供做為樹脂原料，特別為做為接黏性聚醯亞胺樹脂原料之有用的新穎芳香族二胺化合物。

又，根據本發明，則可提供做為該芳香族二胺原料之有用的新穎芳香族二氟化合物。

更且，由本發明之芳香族二胺所得之聚醯亞胺為具有優良的耐熱性，且同時經由較低溫下之加熱而表現優良的接黏性。

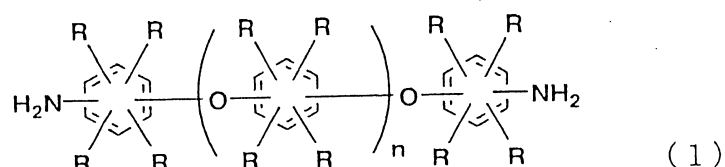


圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：芳香族二胺化合物、芳香族二氟化合物及其聚醯亞胺)

[課題] 提供於低接黏溫度下具有優良接黏性和接黏強度之新穎的聚醯亞胺、及適於製造該聚醯亞胺的原料二胺。

[解決手段] [1] 式(1)所示之芳香族二胺化合物

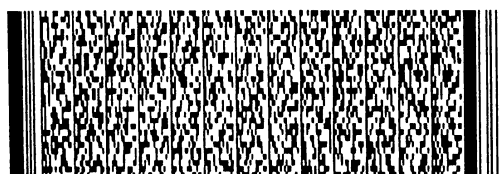
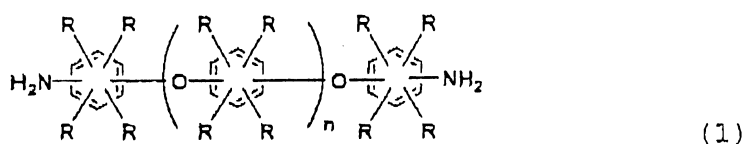


(式(1)中，n為表示3~7之任一種整數，R為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基。

又，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上彼此位於鄰位或間位。但，n=3之情況，該雜原子為於全部之苯環上

英文發明摘要 (發明之名稱：AROMATIC DIAMINE COMPOUND, AROMATIC DIFLUORO COMPOUND AND POLYIMIDE THEREOF)

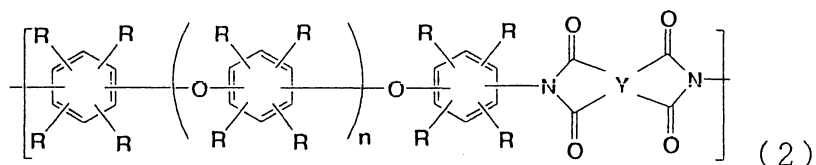
The aromatic diamine compound of the present invention is represented by the following formula (1), and from the aromatic diamine compound a polyimide having a repeating unit represented by the following formula (4), which has low-temperature adherability, can be obtained.



四、中文發明摘要 (發明之名稱：芳香族二胺化合物、芳香族二氟化合物及其聚醯亞胺)

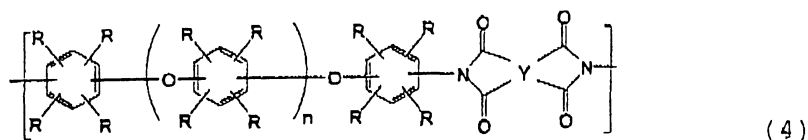
彼此位於鄰位或間位。

[2] 具有式(2)所示重複單位之聚醯亞胺

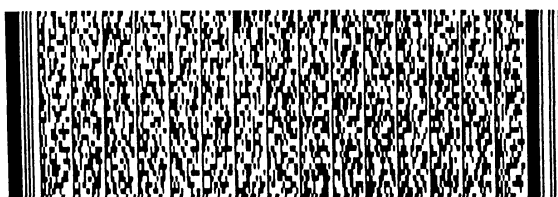


(式(2)中，Y為表示四價之有機基，n、R及於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為同於前述)。

英文發明摘要 (發明之名稱：AROMATIC DIAMINE COMPOUND, AROMATIC DIFLUORO COMPOUND AND POLYIMIDE THEREOF)



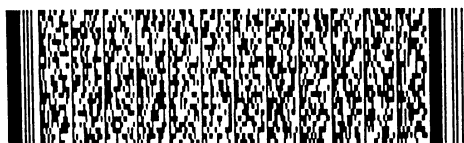
In the formulas (1) and (4), n is an integer of 3 to 7, each R is independently an atom or a group selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom and a hydrocarbon group, the same or different two hetero atoms selected from nitrogen atoms and oxygen atoms bonded to each



四、中文發明摘要 (發明之名稱：芳香族二胺化合物、芳香族二氟化合物及其聚醯亞胺)

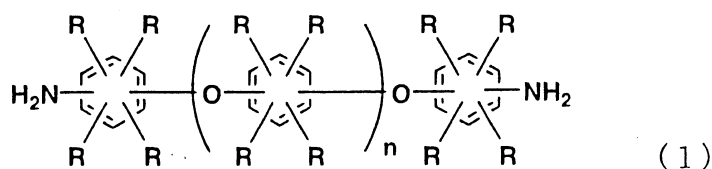
英文發明摘要 (發明之名稱：AROMATIC DIAMINE COMPOUND, AROMATIC DIFLUORO COMPOUND AND POLYIMIDE THEREOF)

benzene ring are at the ortho-or meta-positions to each other on at least one benzene ring, and when n is 3, the hetero atoms are at the ortho-or meta-positions to each other on all the benzene rings. In the formula (4), Y is a tetravalent organic group.



六、申請專利範圍

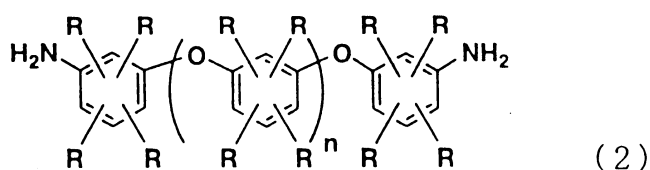
1. 一種如式(1)所示之芳香族二胺化合物



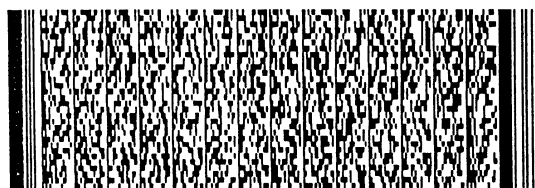
(式(1)中， n 為表示3~7之任一種整數， R 為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基，又，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上彼此位於鄰位或間位，但， $n=3$ 之情況，該雜原子為於全部之苯環上彼此位於鄰位或間位)。

2. 如申請專利範圍第1項之芳香族二胺化合物，式(1)中， R 為氫原子。

3. 如申請專利範圍第1項之芳香族二胺化合物，其為如式(2)所示

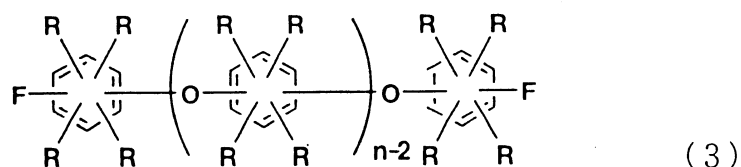


(式(2)中， R 及 n 為如式(1)所定義)。



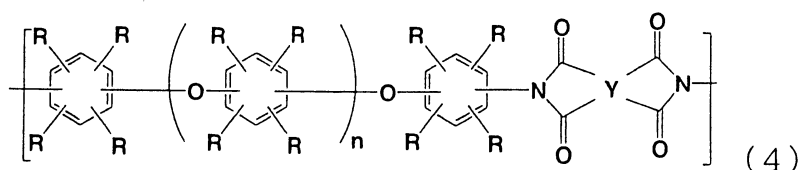
六、申請專利範圍

4. 一種如式(3)所示之芳香族二氟化合物



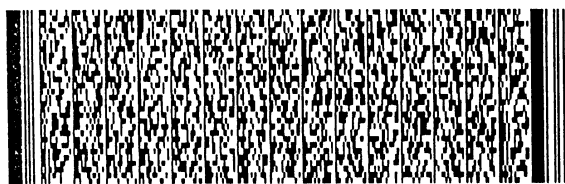
(式(3)中，n為表示3~7之任一種整數，R為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基)。

5. 一種具有式(4)所示重複單位之聚醯亞胺



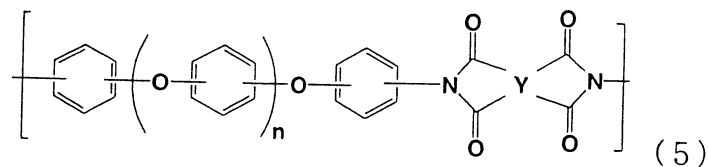
(式(4)中，Y為表示四價之有機基，n為表示3~7之任一種整數，R為分別獨立表示由氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上彼此位於鄰位或間位，但，n=3之情況，該雜原子為於全部之苯環上彼此位於鄰位或間位)。

6. 如申請專利範圍第5項之聚醯亞胺，其中聚醯亞胺為



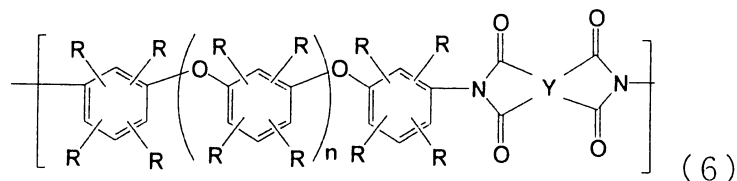
六、申請專利範圍

具有式(5)所示之重複單位



(式(5)中，Y為表示四價有機基，n為表示3~7之任一種整數，於各個苯環所結合之氮原子及氧原子所組成群中選出相同或相異之二個雜原子為於至少一個苯環上彼此位於鄰位或間位，但，n=3之情況，該雜原子為於全部之苯環上彼此位於鄰位或間位)。

7. 如申請專利範圍第5項之聚醯亞胺，其中聚醯亞胺為具有式(6)所示之重複單位



(式(6)中，R為分別獨立表示氫原子、鹵原子及烴基所組成群中選出之原子或基，Y為表示四價有機基，n為表示3~7之任一種整數)。

8. 如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚醯亞胺，其中聚醯亞胺之玻璃轉移溫度(Tg)為160℃以下。

