



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101003624 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 08

(21) 申请号 200710085824. 3

第 0009-0011, 0017 段.

(22) 申请日 2003. 10. 28

审查员 冯刚

(30) 优先权数据

317364/2002 2002. 10. 31 JP

(62) 分案原申请数据

200380102113. 2 2003. 10. 28

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 森山英树 佃明光

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 李平英

(51) Int. Cl.

C08G 69/32(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

G02B 1/04(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 11-49876 A, 1999. 02. 23, 说明书

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

脂环式或芳族聚酰胺、聚酰胺膜、使用所述聚酰胺或聚酰胺膜的光学部件以及聚酰胺的共聚物

(57) 摘要

使用含有 50% 摩尔以上特定结构单元的芳族聚酰胺聚合物, 制成对波长 450nm-700nm 光的透光率为 80% 以上的脂环式或芳族聚酰胺。用该聚酰胺, 可提供高刚性、高耐热性且无色透明的脂环式或芳族聚酰胺膜。并且还提供使用这些聚酰胺或聚酰胺膜形成的各种光学用部件以及聚酰胺的共聚物。

1. 含有聚酰胺的聚酰胺膜, 其中所述聚酰胺含有化学式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 所示结构单元, 且化学式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 所示结构单元的摩尔比率分别为 1、m、n、o 时, 满足下式 (1)-(4),

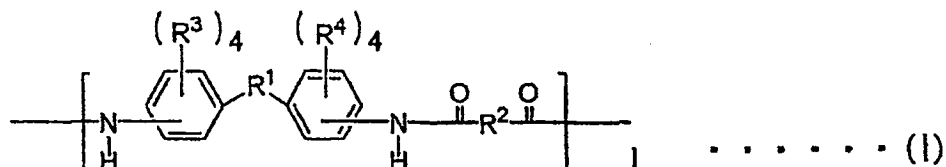
$$50 < 1+m+n \leq 100 \cdots \cdots (1)$$

$$0 < m, n < 100 \cdots \cdots (2)$$

$$0 \leq o \leq 50 \cdots \cdots (3)$$

$$1 = 0 \cdots \cdots (4)$$

化学式 (I) :



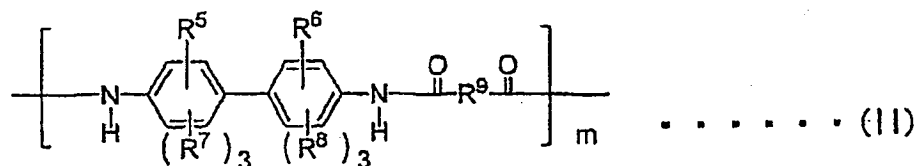
R^1 : 具有环结构的基团

R^2 : 芳族基团

R^3 : 任意基团

R^4 : 任意基团

化学式 (II) :



R^5 : 吸电子基团

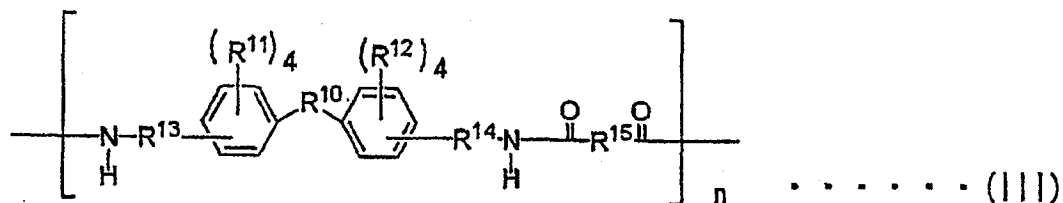
R^6 : 吸电子基团

R^7 : 任意基团

R^8 : 任意基团

R^9 : 芳族基团

化学式 (III) :



R^{10} : 含 SO_2 的基团

R^{11} : 任意基团

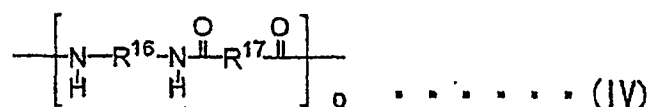
R^{12} : 任意基团

R^{13} : 直接连接

R^{14} : 直接连接

R^{15} : 芳族基团

化学式 (IV) :



R¹⁶: 芳族基团

R¹⁷: 芳族基团,

其中所述聚酰胺膜对 400nm 光的透光率为 75% 以上, 在至少一个方向上的杨氏模量为 4GPa 以上, 玻璃化转变温度为 300℃ 以上。

2. 权利要求 1 的聚酰胺膜, 其厚度为 0.01-1,000 μm。

3. 权利要求 2 的聚酰胺膜, 该膜对 450nm-700nm 的所有波长的光的透光率都为 80% 以上, 且厚度为 1 μm-100 μm。

4. 权利要求 1-3 中任一项的聚酰胺膜, 该膜在 200℃、30 分钟的热处理条件下, 至少一个方向上的热收缩率为 1% 以下。

5. 权利要求 1-3 中任一项的聚酰胺膜, 该膜在至少一个方向上对钠 D 线的折射率为 1.6 以上。

6. 权利要求 1-3 中任一项的聚酰胺膜, 该膜对 550nm 波长光的光程差为 0nm 以上但小于 10nm。

7. 权利要求 1-3 中任一项的聚酰胺膜, 该膜对 550nm 波长光的光程差为 10nm 以上且为 2,000nm 以下。

8. 权利要求 1-3 中任一项的聚酰胺膜, 当 550nm 波长光的光程差为 R(550)、450nm 波长光的光程差为 R(450) 时, R(450) < R(550)。

9. 权利要求 1-3 中任一项的聚酰胺膜, 该膜对 550nm 波长光的双折射率为 0 以上但小于 0.1。

10. 权利要求 1-3 中任一项的聚酰胺膜, 该膜对 550nm 波长光的双折射率为 0.1 以上但小于 0.5。

11. 用权利要求 1 所述含有聚酰胺的聚酰胺膜形成的光学用部件。

12. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为平板显示器底板。

13. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为太阳能电池底板。

14. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为防反射膜。

15. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为相位差膜。

16. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为触摸式面板。

17. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为光纤。

18. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为光导波路。

19. 权利要求 11 的光学用部件, 该部件为透镜。

脂环式或芳族聚酰胺、聚酰胺膜、使用所述聚酰胺或聚酰胺膜的光学部件以及聚酰胺的共聚物

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：

[0002] 申请号：200380102113.2 (PCT/JP2003/013790)；

[0003] 申请日：2003 年 10 月 28 日；

[0004] 发明名称：“脂环式或芳族聚酰胺、聚酰胺膜、使用所述聚酰胺或聚酰胺膜的光学部件以及聚酰胺的共聚物”。

技术领域

[0005] 本发明涉及可优选用于光学用途或保护部件用途等用途的脂环式或芳族聚酰胺和聚酰胺膜。

背景技术

[0006] 人们一直在进行将无色透明材料应用于光学透镜、功能性光学薄膜、磁盘底板等各种用途的研究，但伴随着信息机器的急速小型化、轻量化，以及显示元件的高精细化，对材料本身的功能、性能要求也越来越精密和高度。

[0007] 特别是对于薄膜而言，作为偏振片、相位差片等显示用部件或磁盘保护薄膜，一直采用使用了聚碳酸酯系、环状聚烯烃、纤维素系等树脂的薄膜。

[0008] 聚碳酸酯之类的高透明度热塑性树脂被广泛用于光学用途，并且可考虑用于相位差膜等光学膜或磁盘用底板等用途。特别相位差膜是决定反射型彩色液晶显示器对比度的重要构成部件之一。虽然现在使用的聚碳酸酯在例如下述专利文献 1、2 中有记载，但是却并不能说它具有充分的波长分散特性。为实现反射型彩色液晶显示器的高对比度，提高用作相位差膜的聚合物膜的波长分散特性成为一个技术课题。

[0009] 这些膜虽然透明性优良，但耐热性、机械强度（刚性）却不一定充分。因此，容易产生尺寸、光学特性的不匀，特别是加工时、使用时容易因环境变化而发生尺寸、光学特性的变化。而且，以后加工温度的上升或对进一步薄膜化的要求，都使得上述的传统膜的应用受到限制。

[0010] 另一方面，众所周知聚酰亚胺是具有耐热性的聚合物，但一般的聚酰亚胺呈茶褐色着色，无法用于光学用途。例如下述专利文献 3 中公开了作为光波长板的具有透明性的聚酰亚胺，但该发明的聚酰亚胺需要 2 小时以上的时间才能成为热酰亚胺，难以进行工业应用。并且完全没有涉及作为光学膜很重要的杨氏模量。

[0011] 芳族聚酰胺膜具有高耐热性和机械强度，能充分满足相位差膜或保护膜等对耐热性或机械强度的要求，但象 PPTA 这样的对位（パラ）取向性芳族聚酰胺呈黄色，难以展开到光学用途。例如，下述专利文献 4 中记载了耐热性透明导电膜，但该膜在实施例中对 600nm 波长光的透光率低至 71%，低波长侧的透光率还更低，因而未能实际使用。下述专利文献 5 中公开了含有特定结构的芳族聚酰胺膜，但由于该特定结构的摩尔比率低等原因，未能得到透明度高的膜。

- [0012] [专利文献 1] 特开平 4-204503 号公报
[0013] [专利文献 2] 特开平 9-304619 号公报
[0014] [专利文献 3] 专利第 3259563 号公报
[0015] [专利文献 4] 特公平 7-89452 号公报
[0016] [专利文献 5] 特开平 7-149892 号公报

发明内容

[0017] 本发明是以解决上述现有技术中存在的问题为课题进行研究所取得的结果。即，本发明的目的在于提供高刚性、高耐热性和高透明度的聚酰胺和聚酰胺膜，以及使用所述聚酰胺或聚酰胺膜的光学部件和聚酰胺的共聚物。

[0018] 为实现上述目的，本发明提供了 450nm-700nm 范围内所有波长的光的透光率都为 80% 以上的脂环式或芳族聚酰胺以及含有该聚酰胺的聚酰胺膜。本发明还提供下述聚酰胺和含有该聚酰胺的聚酰胺膜，该聚酰胺含有下述化学式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 所示结构单元，且化学式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 所示结构单元的摩尔比率分别为 1、m、n、o 时，满足下式 (1)-(3)。

$$[0019] \quad 50 < 1+m+n \leq 100 \quad \dots\dots (1)$$

$$[0020] \quad 0 \leq 1, m, n, o \leq 100 \quad \dots\dots (2)$$

$$[0021] \quad 0 \leq o \leq 50 \quad \dots\dots (3)$$

[0022] 本发明进一步提供使用了这些聚酰胺或聚酰胺膜的各种光学部件以及聚酰胺的共聚物。

[0023] 优选薄膜的厚度为 1 μm-100 μm。还优选 400nm 光的透光率为 60% 以上，并且优选至少一个方向上的杨氏模量为 4GPa 以上。进一步优选在 200℃ 进行 30 分钟热处理前后的至少一个方向上的热收缩率为 1% 以下。

[0024] 通过本发明，可以使相位差片或保护薄膜、平板显示器底板等各种光学用薄膜实现薄膜化和 / 或高耐热化。

[0025] 实施发明的最佳方式

[0026] 下面，对本发明的优选实施方案进行详细说明。

[0027] 本发明的聚酰胺和聚酰胺膜对 450nm-700nm 范围内所有波长的光的透光率都为 80% 以上。更优选透光率为 85% 以上，进一步优选为 90% 以上。如果 450nm-700nm 范围内所有波长的光的透光率都为 80% 以上，则可用于相位差片、保护薄膜等多种光学用途。这里，本发明的聚酰胺的折射率大、表面反射大，因而在界面为空气的情况下，透光率的测定值很难超过 90%。例如，将折射率为 1.7 的本发明的聚酰胺单体置于空气中（折射率为 1.0），反射如下式所示，

$$[0028] \quad \text{反射}(\%) = (1.7-1.0)^2 / (1.7+1.0)^2 = 6.72\%$$

[0029] 考虑到从空气层进入聚酰胺层的光通过空气层的步骤，100% 的入射光从空气层射入聚酰胺层时，6.72% 被反射，93.28% 透过。此外，所述光从聚酰胺层射出到空气层时，93.28% 中的 6.72% 再次被反射，因而即使在聚酰胺层中完全没有吸收、扩散的情况下，也只能通过 87%。但是，由于相位差膜等光学用薄膜一般是与其它材料粘附或粘结使用的，反射大多比上述界面为空气的情况更小。本发明聚酰胺的透光率与考虑了表面反射的理论极

限值极其接近,可知薄膜内的吸收、扩散很小。因此可优选用作光学用薄膜。

[0030] 上述聚酰胺和聚酰胺膜可以是脂环式的,也可以是芳族的,不管哪种都是优选的。脂环式聚酰胺(膜)的例子有聚-1,4-降冰片烯对苯二甲酰胺、聚-1,4-环己烷对苯二甲酰胺等半脂环半芳族聚酰胺;聚-1,4-环己烷-1,4-环己酰胺等全脂环式聚酰胺。芳族聚酰胺(膜)的例子有:如聚对苯二甲酰对苯二胺那样芳环直接结合或者仅通过酰胺键结合而成的聚合物,或者聚2,2-二{4-(对氨基苯氧基)苯基}丙基对苯二甲酰胺等结合单元除直键、酰胺键以外还含有亚甲基、醚等结构的聚合物。

[0031] 可将本发明的聚酰胺加工成清漆、薄膜、膜、片材、板、成型体等各种形状使用。其中,制成薄膜或膜能够充分发挥本发明聚酰胺的特性,因而优选。以膜形式使用时,其厚度优选为 $0.01\mu\text{m}$ - $1,000\mu\text{m}$ 。更优选为 $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 。更加优选 $2\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$,进一步优选 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$,更进一步优选 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。膜的厚度若超过 $1,000\mu\text{m}$,则透光率会出现下降的情况。若膜的厚度小于 $0.01\mu\text{m}$,则即使是高刚性的芳族聚酰胺,加工性也会有下降的情况。脂环式或芳族聚酰胺中,使用芳族聚酰胺可使膜具有高刚性,即使是与其它材料相比极薄的膜,也能表现出作为光学用、电气用膜的有优良物性。当然膜厚应该根据用途适当选定。

[0032] 本发明的聚酰胺可通过控制其分子结构来调整透光率,可根据用途分开使用。对于要求短波长光的透光率大的用途,例如BD(蓝光光盘)、AOD(高级光盘)等使用蓝色或紫色激光的记录介质的保护膜、杀菌灯、紫外线激励荧光体的保护膜等,优选400nm光的透光率为60%以上。对400nm光的透光率为60%以上,可以抑制该聚酰胺因紫外线引发的分解和老化。更优选400nm光的透光率为65%以上,进一步优选75%以上,最优选90%以上。对近紫外光区的400nm光的透光率为60%以上,可以显著提高膜的透明度。对于上述用途,优选350nm光的透光率为30%以上。

[0033] 投影仪等使用中温度将升高的机器、汽车车内使用的显示仪器等在高温环境下使用的机器,也要求所用材料具有高耐热性。这可通过使该材料具有高玻璃化转变温度来实现。优选本发明的聚酰胺或聚酰胺膜的玻璃化转变温度为 120°C 以上,更优选为 200°C 以上,进一步优选为 300°C 以上,最优选为 350°C 以上。通过具有高玻璃化转变温度,能经受ITO(氧化铟·锡)等金属的蒸镀温度,可以和蒸镀到玻璃上一样蒸镀ITO等金属。

[0034] 优选本发明聚酰胺和聚酰胺膜在至少一个方向上对钠D线的折射率为1.6以上。作为具有高折射率的树脂,当使用本发明的聚酰胺(膜)时,可以单独使用,也可以与其它原料一起使用。例如,通过将氧化钛等具有高折射率的颗粒分散到本发明的聚酰胺中,可进一步提高折射率。被分散的颗粒的例子还有 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 In_2O_3 等。相对于聚酰胺或聚酰胺膜与颗粒的混合物整体,优选这些颗粒的添加量为0.01%重量以上但小于99.9%重量。更优选为20%重量以上但小于99.5%重量,进一步优选为50%重量以上但小于99.5%重量。

[0035] 本发明中,若对钠D线的折射率小于1.6,则在例如与低折射率膜组合形成高折射率膜的情况下,防反射效果有时会降低。上述折射率优选为1.65以上,更优选为1.7以上。折射率越大,则作为高折射率膜的作用越大,在用作防反射膜时,能以更薄的膜发挥充分的作用。在适合将本发明聚酰胺用于光纤或光导波路的情况下,上述折射率越大,则光的损失越小。

[0036] 折射率没有特别的上限,但从膜的制作方面考虑,优选为 5.0 以下,更优选 2.0 以下。若折射率超过 5.0,则有时会难以制作光学不匀小的膜。上述折射率按照 JIS-K7105-1981 中规定的方法,使用以下测定仪进行测定。测定范围是折射率为 1.87 以下。

[0037] 装置:阿贝折射计 4T(株式会社アタゴ社制造)

[0038] 光源:钠 D 线

[0039] 测定温度:25℃

[0040] 测定湿度:65% RH

[0041] 测定液:二碘甲烷

[0042] 折射率超过 1.87 时,可通过下述方法测定。这种情况下,将 590nm 下的测定结果作为钠 D 线的折射率。

[0043] 方法:椭圆偏光法

[0044] 装置:相位差测定装置 NPDM-1000(尼康株式会社制造)

[0045] 光源:卤素灯

[0046] 检测器:Si-Ge

[0047] 起偏振器、检偏振器:グラムトムソン

[0048] 检偏振器转动次数:2 次

[0049] 入射角:45°、80°、0° (dz)

[0050] 测定波长:590nm

[0051] 根据用途不同,也有不需要高折射率的情况。折射率可根据用途适当选定,这是不言自明的。用于降低折射率的方法有向分子链中导入氟原子等方法。

[0052] 优选本发明的聚酰胺膜在至少一个方向上的杨氏模量为 4GPa 以上,因为这样可以抵抗加工时、使用时载荷施加的力,使平面性变得更好。并且至少一个方向上的杨氏模量为 4GPa 以上,可使膜达到更薄。

[0053] 若所有方向上的杨氏模量都小于 4GPa,则加工时会出现变形的情况。对杨氏模量没有上限规定,但如果杨氏模量超过 20GPa,则膜的韧性将降低,制膜、加工将变得困难。更优选杨氏模量在至少一个方向上为 8GPa 以上,进一步优选在至少一个方向上为 10GPa 以上。

[0054] 优选杨氏模量的最大值(E_m)与其垂直方向上的杨氏模量(E_p)之比 E_m/E_p 为 1.1-3,因为这可提高加工时的裁断性。更优选为 1.2-2.5,进一步优选为 1.5-2.5。若 E_m/E_p 超过 3,则反而易于断裂。

[0055] 本发明的聚酰胺膜按照 JIS-K7127-1989 测定时,优选至少一个方向上的断裂伸长为 5%以上,更优选为 10%以上,因为这可使成型、加工时的断裂减少。对断裂伸长的上限没有特别规定,但实际情况是 250%左右。

[0056] 优选本发明的聚酰胺膜在 1kHz 的介电常数为 4 以下。更优选为 3.5 以下,最优选为 2 以下。通过减小介电常数,可以降低在光学膜上直接形成电路时的信号延迟。

[0057] 本发明的膜在实质上没有张力的状态下于 200℃热处理 30 分钟后,优选至少一个方向上的热收缩率为 1%以下,因为这可抑制加工时的尺寸变化或相位差特性变化。更优选为 0.5%以下,进一步优选为 0.3%以下。热收缩率按照下式定义。

[0058] 热收缩率(%) = ((热处理前的试料长 - 热处理并冷却后的试料长) / 热处理前的试料长) × 100

[0059] 优选上述热收缩率较低,但实际情况的下限为 0.1% 左右。在上述条件下测定的至少一个方向上的热收缩率为 1% 以下,则可以在膜上形成电路或者在电子部件上形成图案。并且,作为光学部件与其它部件贴合时,膜不易发生形变,因而相位差等光学特性不易产生不均。而且因为抗张强度高,所以不会有取向紊乱,相位差等光学特性不易产生不均。

[0060] 光学用膜的用途可分为大致分为两类,一类是偏振膜、相位差膜等优选存在光学各向异性的用途,另一类是液晶显示器基板或保护膜等优选不存在光学各向异性(光学各向同性)的用途,但本发明的膜可控制光学各向异性,因而可优选用于光学各向同性、各向异性的两类用途。

[0061] 无光学各向异性的膜:

[0062] 用作液晶显示器基板或保护膜等时,优选本发明的芳族聚酰胺膜对 550nm 波长光的光程差(相位差)小于 10nm。这样的光程差值可通过在例如制膜时不进行拉伸,或者在各方向上以均一倍率拉伸(进行双轴拉伸时,使纵向和横向的拉伸倍率相同)来实现。用于上述用途时,该光程差值更优选为 5nm 以下,进一步优选为 2nm 以下。通过将 550nm 波长光的光程差值限定为小于 10nm 这样非常小的值,可优选用作保护膜,特别是光盘用保护膜。

[0063] 存在光学各向异性的膜:

[0064] 这种情况下,550nm 波长光的光程差(相位差)为 10-2,000,在用作偏振膜、相位差膜等光学各向异性膜时,可进一步提高本发明的效果。若相位差在该范围内,则在用作光学用的相位差膜,特别是用作广域 1/4 波长相位差片时,可显现出优异的色调重现性。这样的光程差值可通过例如制膜时仅在特定方向(单轴方向)上进行拉伸,或者以偏向于特定方向的倍率进行拉伸来实现。在用于上述用途的情况下,该光程差值优选为 100-550nm,更优选为 130-380nm。

[0065] 对本发明的膜而言,相位差分散性即相位差对波长的依赖性满足下式,是用于 1/4 波长相位差片用途时的优选实施方式。

[0066] $R(450)/R(550) = 1.03-1.25$

[0067] $R(650)/R(550) = 0.80-0.95$

[0068] 其中 R 为相位差(nm),括号内的数值表示波长(nm)。

[0069] 1/4 波长相位差片可通过在可见光波长范围内,使相位差为各波长的 1/4 来求出。为此,通常采用将相位差分散性相同或不同的膜在使其主轴不平行状态下层压的方法。层压的对象通常采用环状聚烯烃系、聚碳酸酯系、醋酸三醋酸系(酢酸トリアセレート系)、丙烯酸系的膜,特别优选使用环状聚烯烃。

[0070] 对本发明的聚酰胺膜而言,若相位差分散性在上述范围内,则层压本发明的聚酰胺膜与环状聚烯烃系、聚碳酸酯系、醋酸三醋酸系、丙烯酸系的膜等时,与历来使用的聚碳酸酯、醋酸三醋酸系膜相比,1/4 波长相位差片可显现出更好的相位差分散性。

[0071] 本发明的膜的相位差分散性更优选为

[0072] $R(450)/R(550) = 1.1-1.22$

[0073] $R(650)/R(550) = 0.82-0.93$ 。

[0074] 相位差片除了 2 张以上的相位差膜重叠而成的层压型外,还有由 1 张相位差膜构

成的单膜型。将本发明的聚酰胺膜用于该单膜型时,优选波长越长,光程差(相位差)的值越大。其中,优选满足 $R(450) < r(550)$ 的关系。

[0075] 相位差可用厚度与双折射的函数表示,不过用于光盘基板等时,优选相位差越小越好。为此,优选 550nm 波长光的双折射为 0 以上但小于 0.1。

[0076] 另一方面,用作相位差膜时,优选 550nm 波长光的双折射为 0 以上但小于 0.5。这样可以更薄的膜获得目标相位差。

[0077] 优选本发明聚酰胺膜在 25℃/75RH% 的吸湿率为 6% 以下,更优选为 4% 以下,进一步优选为 2% 以下,因为这样可降低使用时、加工时由温度变化引起的特性变化。这里所说的吸湿率可通过下述方法测定。首先,取约 0.5g 膜,在 120℃ 加热 3 小时,以使其脱湿,然后在使其不吸湿的情况下降温至 25℃,称量其降温后的重量,精确至 0.1mg 单位(此时的重量为 W_0)。随后,在 25℃、75% RH 环境下静置 48 小时,之后测定其重量,将其作为 W_1 ,用下式求出吸湿率。

[0078] $\text{吸湿率}(\%) = ((W_1 - W_0) / W_1) \times 100$

[0079] 优选吸湿率越小越好,但实际上上下限为 0.03% 左右。

[0080] 优选本发明的聚酰胺膜从 80℃ 到 120℃ 的热膨胀系数为 50-0ppm/℃。热膨胀系数在升温至 150℃ 后降温的过程中测定。将 25℃、75% Rh 时的初期试料长记为 L_0 , 温度 T_1 时的试料长记为 L_1 , 温度 T_2 时的试料长记为 L_2 , 通过下式求出从 T_1 到 T_2 的热膨胀系数。

[0081] $\text{热膨胀系数}(\text{ppm}/^\circ\text{C}) = ((L_2 - L_1) / L_0) / (T_2 / T_1) \times 10^6$

[0082] 热膨胀系数更优选 30-0ppm/℃, 进一步优选 20-0ppm/℃。

[0083] 优选本发明聚酰胺膜在 25℃ 从 30% Rh 到 80% Rh 的湿度膨胀系数为 50-0ppm/% Rh。湿度膨胀系数的测定方法如下所述。首先,将膜以宽度 1cm、试料长度 15cm 固定于高温高湿槽中,脱湿至一定湿度(约 30% Rh),膜长达到一定值后,进行加湿(约 80% Rh)。试料因吸湿开始伸长,约 24 小时后吸湿达到平衡,膜的伸长也达到平衡。通过下式计算此时的伸长量。

[0084] $\text{湿度膨胀系数}(\text{ppm}/\% \text{Rh}) = (\text{伸长量}(\text{cm}) / (\text{试料长}(\text{cm}) \times \text{湿度差})) \times 10^6$

[0085] 更优选湿度膨胀系数为 30-0ppm/% Rh, 进一步优选为 20-0ppm/% Rh。热膨胀系数、湿度膨胀系数小,则因环境而引起的尺寸变化减小,不易产生与相位差等光学特性有关的不匀。

[0086] 本发明的聚酰胺和聚酰胺膜具有较大的铅笔硬度。铅笔硬度优选为 HB 以上,更优选为 H 以上,进一步优选为 3H 以上。特别优选铅笔硬度为 3H 以上,因为此时的聚酰胺膜可兼作硬涂层。

[0087] 本发明的聚酰胺通过具有下示结构单元,可同时具有高透明性和高刚性、耐热性。即,优选含有化学式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 所示结构单元,且化学式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 所示结构单元的摩尔比率分别为 1、m、n、o 时,满足下式 (1)-(3)。

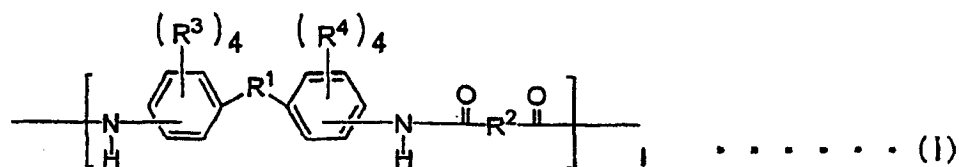
[0088] $50 < 1+m+n \leq 100$ (1)

[0089] $0 \leq 1, m, n \leq 100$ (2)

[0090] $0 \leq o \leq 50$ (3)

[0091] 化学式 (I) :

[0092]



[0093] R^1 : 具有环结构的基团

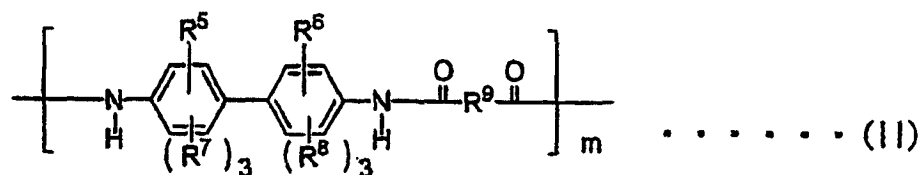
[0094] R^2 : 芳族基团

[0095] R^3 : 任意基团

[0096] R^4 : 任意基团

[0097] 化学式 (II):

[0098]



[0099] R^5 : 吸电子基团

[0100] R^6 : 吸电子基团

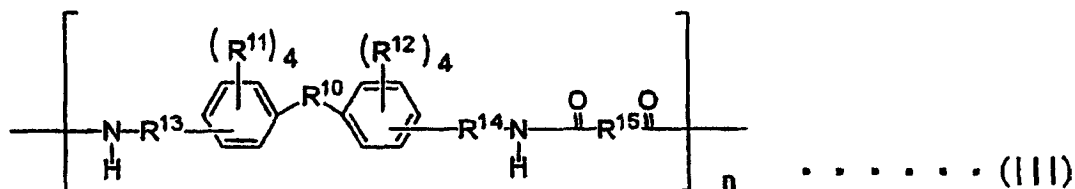
[0101] R^7 : 任意基团

[0102] R^8 : 任意基团

[0103] R^9 : 芳族基团

[0104] 化学式 (III):

[0105]



[0106] R^{10} : 含 Si 的基团、含 P 的基团、含 S 的基团、卤代烃基或含醚键的基团 (其中, 分子内可以混合存在具有这些基团的结构单元。)

[0107] R^{11} : 任意基团

[0108] R^{12} : 任意基团

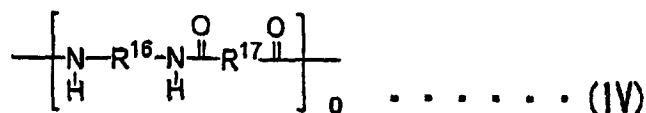
[0109] R^{13} : 直接连接或以 - 苯基为必要成分的碳原子数 6-12 的任意基团

[0110] R^{14} : 直接连接或以 - 苯基为必要成分的碳原子数 6-12 的任意基团

[0111] R^{15} : 芳族基团

[0112] 化学式 (IV):

[0113]



[0114] R^{16} : 芳族基团

[0115] R^{17} : 芳族基团

[0116] 只要含有至少一个选自化学式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 的结构单元即可, 当然,

也可以含有全部这些化学式,或者只含有其中一部分。重要的是化学式(I)、(II)和(III)所示结构单元的摩尔比率分别用 l 、 m 、 n 表示时, $l+m+n$ 的值为100以下且超过50。优选 $l+m+n$ 的值为80以上,更优选 $l+m+n$ 的值为100。当 $l+m+n$ 的值为50以下时,参与着色的结构单元的效果大于这些化学式所示结构单元的效果,难以得到透明度高的膜(日本特开平7-149892号公报上公开了含有上述化学式(I)所示结构的芳族聚酰胺膜,但将化学式(I)的摩尔比率限定为0.1%摩尔-20%摩尔,因此没有获得无色透明化的效果)。

[0117] 上述 l 、 m 、 n 、 o 满足 $0 \leq l, m, n, o \leq 100$ 这一点很重要。即, l 、 m 、 n 、 o 分别存在,或者只要在满足 $50 < l+m+n \leq 100$ 的范围内,则也可以是不存在的结构单元。

[0118] 进而,当化学式(IV)所示构成单元的摩尔比率为 o 时,满足 $0 \leq o \leq 50$ 这一点很重要。化学式(IV)所示构成单元参与聚合物的着色,若其摩尔比率 o 超过50,则难以得到透明度高的膜。

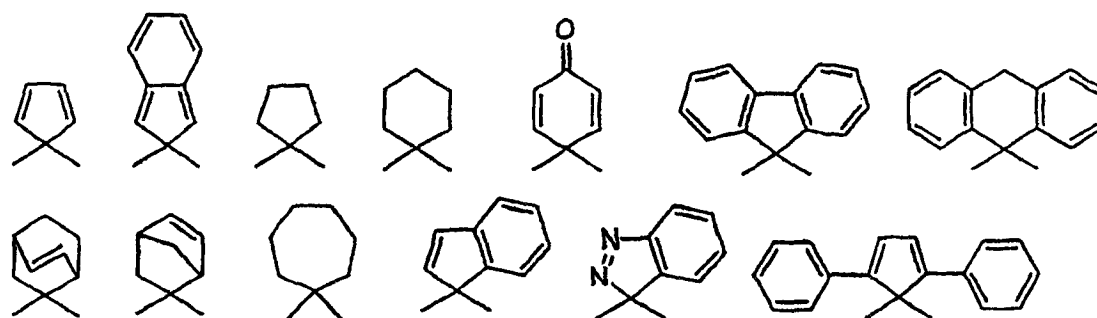
[0119] 对于本发明而言,只要是满足上式(1)-(3)的范围,则也可以含有其它成分,例如聚酰亚胺、聚酯、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚醚砜、环状聚烯烃;或者其它的结构单元,例如二酰亚胺、酯、醚、酮等。更优选其它的成分或者结构单元是芳族或环状化合物。

[0120] 聚酰胺的着色被认为是分子内和分子间的电荷转移络合物引起的,但还认为化学式(I)、(II)和(III)都能阻碍聚酰胺分子内和分子间的电荷转移络合物的形成,参与聚酰胺的透明化。而且,通过导入化学式(IV)所示构成单元,可保持由化学式(I)、(II)和(III)作用获得的透明性,同时提高机械特性、热特性等。

[0121] 化学式(I)具有 R^1 所示由环结构与分子链结合成合叶状的称为カルド结构的结构,认为 R^1 的电子云分隔分子链的电子云,阻碍分子内电荷转移络合物的形成。而且还认为体积大的 R^1 阻碍分子间电荷转移络合物的形成。为此,优选 R^1 具有至少一个环结构。这里,环结构可以是芳族环、脂族环、杂环等,对构成环的元素没有特别限制。可以是单环、稠合环、螺环等,对其形状也没有限制。这些环结构中,优选 R^1 为具有5元环、6元环或7元环的基团。而且,更优选为化学式(V)所示的各种环状基。其中最优选茛基。

[0122] 化学式(V):

[0123]



..... (V)

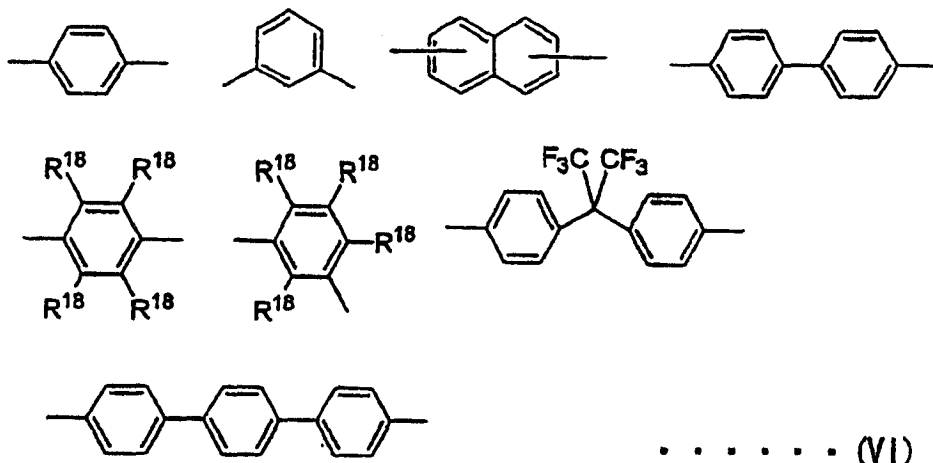
[0124] 3元环或4元环由于其结构的形变大,会出现开环的情况。而8元环以上的环结构也会出现因形变而变换成其它结构的情况。5元环、6元环或7元环结构的形变小,状态稳定,因而在对透明性起贡献的同时,对耐热性也有贡献。此外,优选体积大,以在立体上也阻碍电荷转移络合物的形成,优选为2个以上环稠合而成的稠合环结构。稠合环结构例如有

6-5-6 元环的茚环。4 个以上的环稠合而成的结构对阻碍电荷转移络合物的形成而言也是优选的,但聚合时需要使用分子量大的原料,存在难以溶解于溶剂的问题。

[0125] 化学式 (I) 中, R^2 只要是芳族基团即可,对其没有特别限制,优选为化学式 (VI) 所示的各种基团。

[0126] 化学式 (VI) :

[0127]



[0128] R^{18} : 分别独立为 H、D(重氢)、卤素、芳基、碳原子数 1-5 的烃基或碳原子数 1-5 的卤代烃

[0129] 其中更优选苯基、氯苯基。化学式 (I) 中,为使其具有耐热性或刚性,优选 R^2 为例如对亚苯基、2-取代对亚苯基、联苯基等刚直的芳基。另一方面,三联苯或蒽等多环式芳基也是刚直的基团,但具有大量 π 电子,会成为聚酰胺着色的原因。需要提高在近紫外线区域或紫外线区域的透明性时,优选 R^2 为间苯基或 1,3-六氟丙基-2,2-联苯基、环己基。这些基团具有挠曲性,所以会出现刚性下降的情况,但可提高对更短波长光的透明性。

[0130] 化学式 (I) 中,对 R^3 或 R^4 没有特别限制,可以是任意基团。优选为 -H、碳原子数 1-5 的脂族基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、甲硅烷基或芳基。 R^3 和 R^4 由于是侧链的取代基,与主链的取代基相比,对聚酰胺物性的影响相对较小,但为改善光学特性、润湿性、溶剂可溶性等,优选适当导入。例如,为提高润湿性、双色性色素引起的染色性,可以导入 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 。

[0131] 化学式 (II) 中,当 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 全部为 -H 时,可形成电荷转移络合物,聚酰胺发生染色。本发明中,通过各自独立导入吸电子基团作为 R^5 和 R^6 ,可阻碍电荷转移络合物的形成,提高聚酰胺的透明度。这里,吸电子基团是在 Hammett 取代基常数中显示出正值的基团,例如有 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{Cl}_3$ 、 CBr_3 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 等。其中优选 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$,最优选 $-\text{CF}_3$ 。具有这些基团的结构单元混合存在聚酰胺分子内也没有关系。关于上述 Hammett 常数,在例如小竹无二雄主编、朝仓书店发行的“大有机化学”第 1 卷第 308-311 页等有详细说明。

[0132] 化学式 (II) 中,对 R^7 、 R^8 没有特别限制,可以用不阻碍上述目的的范围内的任意基团。优选为上述吸电子基团、-H、碳原子数为 1-5 的脂族基、甲硅烷基或芳基等。

[0133] 化学式 (II) 中的 R^9 只要是芳基即可,对其没有特别限制,优选为上述化学式 (VI) 中所示的各种基团。其中更优选苯基、氯苯基。化学式 (II) 中,为使其具有耐热性或刚性,

优选 R^9 为例如对亚苯基、2-取代对亚苯基、联苯基等刚直的芳基。另一方面，三联苯或蒽等多环式芳基也是刚直的基团，但具有大量 π 电子，会成为聚酰胺着色的原因。需要提高在近紫外线区域或紫外线区域的透明性时，优选 R^9 为间苯基或 1,3-六氟丙基-2,2-联苯基、环己基。这些基团具有挠曲性，所以会出现刚性下降的情况，但可提高对更短波长光的透明性。

[0134] 化学式 (III) 中 R^{10} 如果未选择适当的基团，则聚酰胺将会出现着色的情况。因此，本发明中通过选择含 Si 的基团、含 P 的基团、含 S 的基团、卤代烃或含醚键的基团（分子内也可以混合存在具有这些基团的结构单元）作为 R^{10} ，可以阻碍电荷转移络合物的形成，提高聚酰胺的透明度。具体优选 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2$ 、 $-\text{CCl}_2$ 、 $-\text{CBr}_2$ ，特别优选 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 。

[0135] 化学式 (III) 中，对 R^{11} 、 R^{12} 没有特别限制，可以是任意基团。优选为 $-\text{H}$ 、碳原子数 1-5 的脂族基团、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、甲硅烷基或芳基。 R^{11} 和 R^{12} 由于是侧链的取代基，与主链的取代基相比，对聚酰胺物性的影响相对较小，但为改善光学特性、润湿性、溶剂可溶性等，优选适当导入。例如，为提高润湿性、双色性色素引起的染色性，可以导入 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 。

[0136] 而且，化学式 (III) 中，可以在 R^{13} 和 R^{14} 的位置导入其它基团。当然，也可以就这样直接连接，不过也可以导入例如 $-\text{Ph}-$ 、 $-\text{O}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{Ph}-$ 等。最优选的是直接连接的结构。

[0137] 化学式 (III) 中的 R^{15} 只要是芳基即可，对其没有特别限制，优选为上述化学式 (VI) 中所示的各种基团。其中更优选苯基、氯苯基。化学式 (III) 中，为使其具有耐热性或刚性，优选 R^{15} 为例如对亚苯基、2-取代对亚苯基、联苯基等刚直的芳基。另一方面，三联苯或蒽等多环式芳基也是刚直的基团，但具有大量 π 电子，会成为聚酰胺着色的原因。需要提高在近紫外线区域或紫外线区域的透明性时，优选 R^{15} 为间苯基或 1,3-六氟丙基-2,2-联苯基、环己基。这些基团具有挠曲性，所以会出现刚性下降的情况，但可提高对更短波长光的透明性。

[0138] 本发明的更优选方案是含有上述化学式 (I) 和 (IV) 所示结构单元，且化学式 (I) 所示结构单元的摩尔比率为 50% 以上。在工业生产聚酰胺的情况下，对于一种原料，通常需要一组包括储存槽、计量槽、配管、泵等的原料供应设备。例如，在化学式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 所示结构单元全部都含有的情况下，需要至少 4 种二元胺和 1 种酰基二氯（酸ジクロライド）作为原料，因而需要 5 组以上的原料供应设备。但是，但只含有化学式 (I) 和 (IV) 所示结构单元的情况下，原料供应设备最少为 3 组、最多为 4 组即可充分满足要求，可降低原料供应设备的制造成本、运转成本，因而优选。使用多种原料时，根据其种类不同，聚合时间也会增长，但在只含有化学式 (I) 和 (IV) 所示结构单元的情况下，原料为 3-4 种，较少，因而聚合时间短，即有可能降低聚合成本，所以优选。

[0139] 作为其它的方案，还有含有上述化学式 (II) 和 (IV) 所示结构单元，且化学式 (II) 所示结构单元的摩尔比率为 50% 以上。通过具有这样的结构，与含有化学式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 所示全部结构单元的情况相比，降低了设备成本、生产成本。

[0140] 作为其它的优选方案，进而还有含有上述化学式 (III) 和 (IV) 所示结构单元，且化学式 (III) 所示结构单元的摩尔比率为 50% 以上。通过具有这样的结构，与含有化学式

(I)、(II)、(III) 或 (IV) 所示全部结构单元的情况相比,降低了设备成本、生产成本。

[0141] 本发明中,含有具备上述结构的聚酰胺的聚酰胺膜具有优异的透明性,可优选用于光学用途等。

[0142] 接下来,以芳族聚酰胺为例,对本发明的聚酰胺及其组合物的制备方法以及作为成型件的膜的制造例进行说明,但本发明并不限于这些例子。

[0143] 可利用各种方法获得聚酰胺溶液,即制膜原液,例如可以采用低温溶液聚合法、界面聚合法、熔融聚合法、固相聚合法等。在采用低温溶液聚合法,即由羧酸二氯化物与二胺进行制备时,可在非质子性有机极性溶剂中合成。

[0144] 羧酸二氯化物的例子有:对苯二甲酰二氯、2 氯-对苯二甲酰二氯、间苯二甲酰二氯、萘二羧基氯、联苯二羧基氯、三联苯二羧基氯、2 氟-对苯二甲酰二氯、1,4-环己烷甲酰二氯等,最优选对苯二甲酰二氯、2 氯-对苯二甲酰二氯。

[0145] 二元胺的例子有:4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、9,9-二(4-氨基苯基)芴、9,9-二(4-氨基-3-甲基苯基)芴、二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、二[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)六氟丙烷等,优选 4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、9,9-二(4-氨基苯基)芴、9,9-二(4-氨基-3-甲基苯基)芴、1,4-环己烷二胺、1,4-降冰片烯二胺。

[0146] 聚酰胺溶液若使用酰二氯和二元胺作为单体,则将生成氯化氢副产物,对其进行中和时可使用氢氧化钙、碳酸钙、碳酸锂等无机的中和剂,或者使用环氧乙烷、氧化丙烯、氨、三乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺等有机的中和剂。异氰酸酯与羧酸的反应可在非质子性有机极性溶剂中在催化剂存在下进行。

[0147] 使用 2 种以上的二元胺进行聚合时,可以采用分段的反应方法,即分别 1 种 1 种地添加二元胺,相对于该二元胺添加 10-99% 摩尔的酰二氯,使其反应,之后添加其它二元胺,再添加酰二氯进行反应;或者采用将所有二元胺混合后添加,之后添加酰二氯进行反应的方法等。使用 2 种以上的酰二氯时,同样也可以采用分段的方法或者同时添加的方法等。任何情况下都优选全部二元胺与全部酰二氯的摩尔比为 95-105 : 105-95,偏离该值时,难以得到适于成型的聚合物溶液。

[0148] 制备聚酰胺时所用的非质子极性溶剂例如有:二甲基亚砜、二乙基亚砜等亚砜系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺等甲酰胺系溶剂;N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等乙酰胺系溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮等吡咯烷酮系溶剂;苯酚、邻-、间-或对-甲酚、二甲苯酚、卤代苯酚、邻苯二酚等酚类溶剂;或者六甲基磷酰胺、 γ -丁内酯等。这些溶剂最好单独使用或者作为混合物使用,进而还可以使用二甲苯、甲苯等芳烃。为促进聚合物的溶解,还可进一步向溶剂中添加 50% 重量以下的碱金属或碱土金属的盐。

[0149] 出于表面形成、改善加工性等目的,可以使聚酰胺中含有 10% 重量以下的无机质或有机质的添加剂。添加剂有色无色都没有关系,不过为了不损害本发明聚酰胺膜的特征,优选为无色透明。以表面形成为目的的添加剂例如有无机颗粒形式的 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、炭黑、纳米碳管、富勒烯、沸石、其它的金属精细粉末等。优选的有机

粒子例如有交联聚乙烯苯、交联丙烯酸、交联聚苯乙烯、聚酯颗粒、聚酰亚胺颗粒、聚酰胺颗粒、氟树脂颗粒等有机高分子形成的颗粒或者在表面上进行了用上述有机高分子涂敷等处理的无机颗粒。

[0150] 可以向上述本发明的聚酰胺膜添加色素,制成有色膜。色素可以优选使用钴蓝等无机颜料、酞菁等有机色素的任何色素。传统的芳族聚酰胺膜因其本身已经着色,所以即使添加上述色素,也未能得到所需的色调,但本发明的膜着色少,因而可得到具有色素本来的色调的膜。这样着色的膜例如可用于汽车、飞机的前照灯反射镜或罩子等照明机器,还可优选用于各种店铺、住宅等使用的照明机器。

[0151] 优选含有 50%重量以上的上述本发明聚酰胺的共聚物。其它的聚合物成分例如有聚碳酸酯、环状聚烯烃、聚苯乙烯等,所述共聚物具备本发明聚酰胺和其它聚合物成分两种聚合物的特征,可优选用于例如相位差片、保护膜、基板等用途。优选具有负双折射的聚合物与本发明的聚酰胺形成共聚物,因其可显示出良好的波长分散性。

[0152] 此外,可以将上述本发明的聚酰胺制成具有感光性的感光性聚酰胺。由此可扩展到光学粘结剂、透镜等用途。使其具有感光性的方法例如有:将本发明聚酰胺的主链末端置换成反应活性基团,再添加光固化剂的方法等。

[0153] 还优选赋予上述本发明聚酰胺热固性后的热固性聚酰胺。由此可将用途展到光学粘结剂、透镜、半导体密封材等。赋予热固性的方法例如有:将本发明聚酰胺的主链末端置换成反应活性基团,再添加热固化剂的方法等。

[0154] 下面对膜进行说明。如上制成的制膜原液可通过所谓的溶液制膜法进行制膜。溶液制膜法有干湿式法、干式法、湿式法等,使用任何一种方法制膜都可以,这里以干湿式法为例进行说明。

[0155] 通过干湿式法制膜时,将原液从喷嘴挤出到辊筒、环形带等支撑体上形成薄膜,然后对所述薄膜进行干燥,使溶剂挥发,直至薄膜具备自支承性。干燥条件例如为:在室温至 220℃、60 分钟以内进行。该干燥步骤中所用的辊筒、环形带的表面如果尽可能平滑,则可以得到表面平滑的膜。上述干式步骤结束后,将膜从支撑体上剥离,导入湿式步骤,进行脱盐、脱溶剂等,再进行拉伸、干燥、热处理,形成膜。

[0156] 优选拉伸的拉伸倍率以面倍率计为 0.8-8(面倍率定义为拉伸后的膜面积除以拉伸前的膜面积所得的值。1 以下表示松弛。),更优选为 1.3-8。热处理优选在 200℃-500℃,优选 250℃-400℃ 的温度下实施数秒至数分钟。此外,对拉伸或热处理后的膜进行缓慢冷却是有效的,以 50℃/秒以下的速度冷却是有效的。由本发明的芳族聚酰胺制成的膜可以是单层膜,也可以是层压膜。还优选不仅在面方向上进行拉伸,还在厚度方向上进行拉伸,因为这样可显示出作为相位差膜的良好特性。

[0157] 本发明的膜在要求透明性的领域中,可适合用作以 1/4 波长相位差膜、1/2 波长相位差膜为首的任意的相位差膜、偏振膜、圆偏振膜、保护膜、光盘用保护膜、触摸式面板、柔性印刷基板、半导体安装用基板、多层层压电路基板、电路基板、电容器、打印机色带、音响振动板、平板显示器底板、用于太阳电池的带基薄膜(太阳电池基板)、太阳电池用保护膜等用途。其中,特别是用作以偏振片、相位差片、防反射板、基板等显示装置部件、光盘的基板或其保护膜等光记录部件为代表的各种膜部件的构成材料时,在加工时、使用时的尺寸稳定性、光学特性稳定性方面表面优异,因而可优选使用。

[0158] 上述用途中,可以使用实质上无取向的膜(光学各向同性),也可以使用通过拉伸实现了取向的膜(具有光学各向异性),任何一种都可以,并且都是优选使用的,不过特别优选使用取向膜。具体而言,用于偏振片、相位差片,特别是上述的 1/4 波长相位差片用途时,最能显现本发明的效果。

[0159] 作为膜形态以外的用途,还可优选以光纤、光导波路、透镜、凸显微镜组、光学滤波器、防反射膜、对其它材料的涂覆剂、与其它材料贴合而成的层压件、成型件等形式使用。

[0160] 实施例

[0161] 下面给出实施例,进一步具体说明本发明。

[0162] 物性的测定方法、效果的评价方法按照下述方法进行。

[0163] (1) 杨氏模量

[0164] 使用遥控电子拉力试验机(ロボットテンシロン)RTA(オリエンテック公司制造),在温度 23℃、相对湿度 65%条件下进行测定。试验片以制膜方向或刮条涂布机的移动方向为 MD 方向,以与其垂直的方向为 TD 方向,在 MD 方向或 TD 方向上取宽 10mm、长 50mm 作为试料。拉伸速度为 300mm/分钟。以试验开始后通过 1N 载荷的点作为拉伸的原点。

[0165] (2) 拉伸强度

[0166] 使用遥控电子拉力试验机 RTA(オリエンテック公司制造),在温度 23℃、相对湿度 65%条件下进行测定。试验片以制膜方向或刮条涂布机的移动方向为 MD 方向,以与其垂直的方向为 TD 方向,在 MD 方向或 TD 方向上取宽 10mm、长 50mm 作为试料。拉伸速度为 300mm/分钟。以试验开始后通过 1N 载荷的点作为拉伸的原点。

[0167] (3) 断裂伸长

[0168] 使用遥控电子拉力试验机 RTA(オリエンテック公司制造),在温度 23℃、相对湿度 65%条件下进行测定。试验片以制膜方向或刮条涂布机的移动方向为 MD 方向,以与其垂直的方向为 TD 方向,在 MD 方向或 TD 方向上取宽 10mm、长 50mm 作为试料。拉伸速度为 300mm/分钟。以试验开始后通过 1N 载荷的点作为拉伸的原点。

[0169] (4) 铅笔硬度

[0170] 按照 JIS K-5400-1979 进行测定。

[0171] 装置:ヘイドン表面特性试验机

[0172] (5) 玻璃化转变温度(Tg)[DMA 测定]

[0173] 装置:粘弹性测定装置 EXSTAR6000 DMS(セイコーインスツルメンツ公司制造)

[0174] 测定频率:1Hz

[0175] 升温速度:2℃/分钟

[0176] 玻璃化转变温度(Tg):按照 ASTM E1640-94 进行,E'的拐点即为 Tg。由于装置的极限值,超过 360℃则无法测定,表中记为“360℃以上”,通过 DSC 测定。

[0177] (6) 玻璃化转变温度(Tg)[DSC 测定]

[0178] 装置:ロボット DSC RDC220(セイコー电子工业公司制造)

[0179] 升温速度:10℃/分钟

[0180] 玻璃化转变温度(Tg):DSC 曲线的拐点即 Tg。

[0181] (7) 总透光率(全光线透過率)

[0182] 使用下述测定器进行测定。

[0183] 装置:直接读取式雾度计 HGM-2DP(C 光源用)(スガ试验机公司制造)

[0184] 光源:卤素灯 12V、50W

[0185] 受光特性:395-745nm

[0186] 光学条件:以 JIS-K7105-1981 为基准

[0187] 测定块状等的膜或薄膜以外的形状的树脂时,用厚度为 $10\mu\text{m}$ 的样品进行测定。在制作样品困难的情况下,用下式换算成厚度 $10\mu\text{m}$ 进行评价。当然,对于只能得到超过 $10\mu\text{m}$ 厚度的样品的情况,可采用下述换算方法。

[0188] $10\mu\text{m}$ 时的透光率或总透光率(%) :T10

[0189] 厚度(μm) :L(适用范围:0.1 埃-10mm)

[0190] 厚度 L 时的透光率或总透光率(%) :TL

[0191] $T10 = 100 - ((100 - TL) / (10/L))$

[0192] 但若厚度超过 $10\mu\text{m}$ 时总透光率为 80% 以上,则自然知道 $10\mu\text{m}$ 时的总透光率为 80% 以上,因此也不一定非要换算成 $10\mu\text{m}$ 。

[0193] (8) 雾度

[0194] 用下述测定器进行测定。

[0195] 装置:直接读取式雾度计 HGM-2DP(C 光源用)(スガ试验机公司制造)

[0196] 光源:卤素灯 12V、50W

[0197] 受光特性:395-745nm

[0198] 光学条件:以 JIS-K7105-1981 为基准

[0199] (9) 膜的透明性(透光率)

[0200] 用下述装置进行测定,求出对应于各波长的光的透过率。

[0201] 透过率(%) = $(T1/T0) \times 100$

[0202] 其中 T1 表示通过试料的光的强度, T0 表示未通过试料而是通过相同距离的空气中的光的强度。

[0203] 装置:UV 测定器 U-3410(日立计测公司制造)

[0204] 波长范围:300nm-800nm

[0205] 测定速度:120nm/ 分钟

[0206] 测定模式:透过

[0207] 测定块状等的膜或薄膜以外的形状的树脂时,用厚度为 $10\mu\text{m}$ 的样品进行测定。难以制作样品的情况下,用下式换算成厚度 $10\mu\text{m}$ 进行评价。当然,对于只能得到超过 $10\mu\text{m}$ 厚度的样品的情况,可采用下述换算方法。

[0208] $10\mu\text{m}$ 时的透光率或总透光率(%) :T10

[0209] 厚度(μm) :L(适用范围:0.1 埃-10mm)

[0210] 厚度 L 时的透光率或总透光率(%) :TL

[0211] $T10 = 100 - ((100 - TL) / (10/L))$

[0212] 在还可求出反射率的情况下,可由反射率算出吸光度,通过下式进行换算。若通过上式计算时,某一测定波长(xnm)下的透光率为 y% 以上,则通过下式计算时,该测定波长(xnm)时的透光率也为 y% 以上,所以不需要预先进行换算。

[0213] 反射率(%) :R

[0214] 吸光度 (% μm) :a

[0215] $T_{10} = a \times L + TL - a \times 10$

[0216] $a = (100 - R - TL) / L$

[0217] 若厚度超过 10 μm 时,某一测定波长 (nm) 下的透光率为 y% 以上,则自然知道厚度为 10 μm 时,该测定波长 (nm) 时的透光率也为 y% 以上,所以不一定非要换算成厚度 10 μm 。

[0218] (10) 折射率

[0219] 按照 JIS-K7105-1981,用下述测定器进行测定 (测定范围: ~ 1.87)。

[0220] 装置:阿贝折射计 4T (株式会社アタゴ社制造)

[0221] 光源:钠 D 线

[0222] 测定温度:25℃

[0223] 测定湿度:65% RH

[0224] 测定液:二碘甲烷

[0225] (厚度方向表示为 MZ。)

[0226] (11) 阿贝数

[0227] 用下述测定器进行测定。

[0228] 装置:棱镜耦合装置 PC-2010 (メトリコン公司制造)

[0229] 测定波长:429.5、539.0、632.8nm

[0230] 由上述测定得到的三个测定波长下的折射率,用 Sellmeier 式 ($R(\lambda) = a + b/(\lambda^2 - c^2)$) 计算分散曲线,求出波长 486nm、589nm、656nm 的折射率,分别为 n(486)、n(589)、n(656)。再用下式求出阿贝数。

[0231] 阿贝数 = $(n(589) - 1) / (n(486) - n(656))$

[0232] (12) 相位差 (光程差)

[0233] 用下述测定器进行测定。

[0234] 装置:盒间隙 (cell gap) 检测装置 RETS-1100 (大塚电子公司制造)

[0235] 测定径: $\phi 5\text{mm}$

[0236] 测定波长:400-800nm

[0237] 上述测定中,波长 450nm、550nm、650nm 时的相位差分别为 R(450)、R(550)、R(650)。

[0238] (13) 200℃、30 分钟热处理条件下的尺寸变化率 (热收缩率)

[0239] 在 15cm×15cm 的试料上做标记,标记处为 10cm×10cm 的正方形的顶点,在无加重状态下于 200℃的热风烘箱中热处理 30 分钟。冷却至室温后,测定各标记间的距离,由其前后的尺寸变化进行计算。算出任意方向和与其垂直的方向上各自的平均值,采用较低的值。

[0240] (14) 介电常数

[0241] 用自平衡电桥,在 21℃测定温度下实施。在试验片上涂装三端子电极,作为受试试料。

[0242] 装置:阻抗 / 放大率 · 相位 (ゲイン · フェイズ) 分析仪 4194A

[0243] HEWLETTPACKARD 公司制造

[0244] 夹具:16451B DIELECTRIC TEST FIXTURE

[0245] 电极：导电性银膏“ド-タイト”藤仓化学株式会社制造

[0246] 尺寸：表面电极内圆的外形 37mm

[0247] 表面电极外圆的内形 39mm

[0248] 里面（对）电极 50mm

[0249] （15）热膨胀系数

[0250] 在升温至 150℃后降温的过程中测定热膨胀系数。若 25℃、75RH%时的初期试料长为 L0, 温度 T1 时的试料长为 L1, 温度 T2 时的试料长为 L2, 则可通过下式由 T1 求出 T2 的热膨胀系数。

[0251] 热膨胀系数 (ppm/℃) = $((L2-L1)/L0)/(T2/T1)) \times 10^6$

[0252] 装置：セイコ-电子公司制造 TMA/SS6000

[0253] （16）湿度膨胀系数

[0254] 以宽度 1cm、试料长度 15cm 固定于高温高湿槽中, 脱湿至一定湿度（约 30% RH）, 膜长达到一定值后, 进行加湿（约 80% RH）。试料因吸湿开始伸长, 约 24 小时后吸湿达到平衡, 膜的伸长也达到平衡。此时的伸长量通过下式计算。

[0255] 湿度膨胀系数 (ppm/% RH) = $(\text{伸长量 (cm)} / (\text{试料长 (cm)} \times \text{湿度差})) \times 10^6$

[0256] 实施例 1：

[0257] 在备有搅拌器的 300ml 四颈烧瓶中装入 3.7248g 4,4'-二氨基二苯基砵、11.1744g 3,3'-二氨基苯基砵、194ml N-甲基-2-吡咯烷酮, 在氮气气氛、冰冷却下搅拌。10 分钟后到 30 分钟期间, 分 5 次加入 12.1812g 对苯二甲酰二氯。再搅拌 1 小时, 然后用 1.426g 碳酸锂中和反应中生成的氯化氢, 得到透明的聚合物溶液。

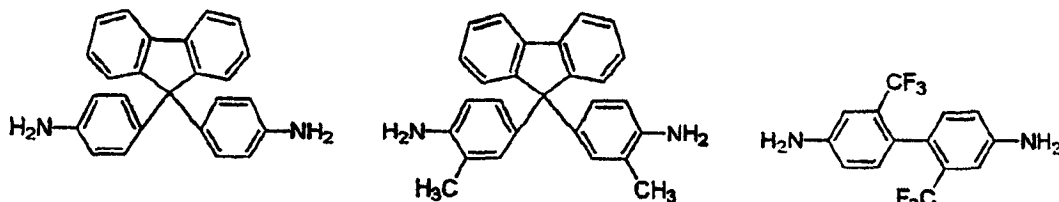
[0258] 从所得聚合物溶液中取一部分放在玻璃板上, 用刮条涂布器使其形成均匀的膜。将其在 120℃加热 7 分钟, 得到自支承性的膜。将所得膜从玻璃板上刮下, 固定在金属框上, 在流水中水洗 10 分钟, 再在 280℃热处理 1 分钟, 得到芳族聚酰胺膜。各种物性表示在表 1-4 中。

[0259] 实施例 2-36：

[0260] 将所用的二元胺和酰氯变成下述化学式 (VII) 或化学式 (VIII) 所记载的物质, 除此之外, 与实施例 1 一样制得聚合物和膜。各种物性如表 1-4 所示。

[0261] 化学式 (VII)：

[0262]



[0263] 二胺 1

二胺 2

二胺 3

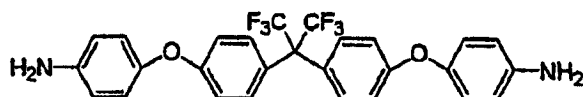
[0264]



[0265] 二胺 4

二胺 5

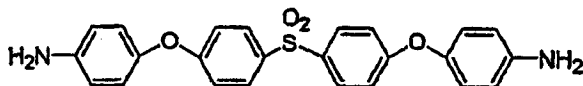
[0266]



[0267]

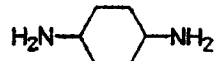
二胺 6

[0268]



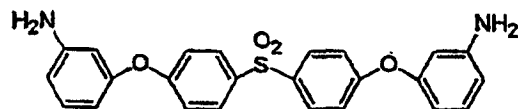
[0269]

二胺 7



二胺 9

[0270]



[0271]

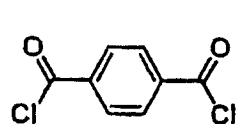
二胺 8



二胺 10

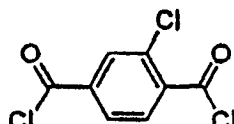
[0272] 化学式 (VIII) :

[0273]

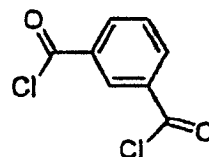


[0274]

酰氯 1



酰氯 2



酰氯 3

[0275] 表 1 中,原料除实施例 22、实施例 33、34 的 3 例以外,全部使用等摩尔的二胺和酰氯。实施例 22 中,以相对于 100 摩尔酰氯为 101 摩尔(过量 1 摩尔)的比例使用二胺。同样地,实施例 33、34 中,以相对于 100 摩尔二胺为 100.5 摩尔(过量 0.5 摩尔)的比例使用酰氯。

[0276] 比较例 1 :

[0277] 在备有搅拌器的 200ml 四颈烧瓶中装入 12.0g 对苯二甲酰对苯二胺、88.0g 99.6%重量的硫酸,在氮气气氛、60℃搅拌溶解。粘度为 5,000 泊。将该涂料保持在 60℃从喷嘴流延到磨成镜面的钼带上。在该带上,于绝对湿度 31g(水)/kg(干燥空气)的 90℃空气中保持 14 秒,然后以 4 秒钟通过吹入 110℃热风的区域,得到光学各向同性的透明涂料。将该涂料在移动带上用 5℃的水使其固化,然后水洗,用 5%重量氢氧化钠水溶液中和,反复水洗,得到自支承性的凝胶膜。

[0278] 再将该凝胶膜在扩幅器上于 300℃热处理 20 分钟,得到芳族聚酰胺膜。所得膜在 590-800nm 的全部波长下的透光率都为 80%以上,但在短于 590nm 的波长下的透光率低,目视也可见到黄色的色调。

[0279] [表 1]

[0280]

	原 料													厚 度 μm
	二胺(%摩尔)										酰氯(%摩尔)			
	(I)		(II)	(III)						脂环式				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	
实施例 1				25	75						100			13
实施例 2				50	50						100			17
实施例 3				75	25						100			16
实施例 4				100							100			13
实施例 5				50	50						100			14
实施例 6	50			50							100			16
实施例 7	50				50						100			16
实施例 8				50	50							100		12
实施例 9				100								100		15
实施例 10	100										100			16
实施例 11			100								100			10
实施例 12						100					100			15
实施例 13				50			50				100			14
实施例 14				50				50			100			14
实施例 15	100												100	16
实施例 16	100											100		17
实施例 17			100									100		11
实施例 18		100									100			13
实施例 19									100		100			11

[0281]

实施例 20			100										100	10
实施例 21										100	100			12
实施例 22			1	50	50							100		10
实施例 23			2	49	49						100			11
实施例 24			4	48	48							100		10
实施例 25			10	45	45							100		9
实施例 26			20	40	40							100		10
实施例 27			40	30	30							100		10
实施例 28			60	20	20							100		11
实施例 29			60	40								100		10
实施例 30			60		40							100		13
实施例 31			3		97						100			10
实施例 32			5		95							100		11
实施例 33	100										50.5		50	10
实施例 34	100										25.5		75	10
实施例 35	100										40		60	12
实施例 36			100									90	10	10
比较例 1	用对苯二甲酰对苯二胺作聚合物。													4

[0282]

[表 2]

	机械特性			热收缩率	热膨胀系数	湿度膨胀系数	铅笔硬度	Tg
	杨氏模量	拉伸强度	断裂伸长					
	TD	TD	TD	TD	MD	℃		
	GPa	MPa	%	%	ppm/%Rh			
实施例 1	4.3	125.6	11.6					282.8
实施例 2	4.2	135.9	69.6	0.5 以下	42	179	H	302.2
实施例 3	4.0	114.9	15.5					323.1
实施例 4	3.7	120.6	46.4					342
实施例 5	4.3	116.8	13.9					302.5
实施例 6	4.0	138.9	24.1		43	102		360 以上(408.1)
实施例 7	4.5	146.7	11.1					318.7
实施例 8	4.9	145.4	8.1		47	131	H	283
实施例 9	4.3	167.6	64.9		46		H	331
实施例 10	4.0	142.4	9.9	0.5 以下	40	90	3H	360 以上(412.1)
实施例 11	11.4	353.7	7.2	0.5 以下	-10	17	3H	290.8

[0283]

实施例 12	2.9	135.7	81.9								249.4	
实施例 13	3.7	126.5	53.3								304.2	
实施例 14	3.7	113.2	16.2								270.1	
实施例 15	3.8	126.8	7.5								350.5	
实施例 16	4.5	140.1	5.4								360 以上(367.6)	
实施例 17	9.1	294.0	7.6			2		21		3H	304	
实施例 20	4.0	145.0	41.6							4H		
实施例 26	5.4	156.0	9.2			40		95				
实施例 27	5.8	171.0	12.0			31		62				
实施例 28	6.5	179.0	6.1			22		35				
实施例 29	6.1	179.0	10.5									
实施例 30	6.7	179.0	3.8									
实施例 35	3.1	71.0	2.8									
实施例 36	7.8	251.0	6.8									

[0284]

[表 3]

	总透光率		雾度	透光率							折射率		
	%		%	%							MD	TD	MZ
				%									
				350nm	400nm	450nm	500nm	600nm	700nm				
实施例 1	88.1	0.7	0.7	0.7	84.0	86.1	86.9	87.7	87.1	1.71	1.71	1.67	
实施例 2	87.6	0.4	0.4	2.3	83.0	85.7	86.7	87.6	88.6	1.71	1.71	1.67	
实施例 3	87.2	0.4	0.4	0.4	81.2	85.1	86.1	87.7	88.9	1.72	1.72	1.67	
实施例 4	86.5	6.3	6.3	0.4	76.0	81.9	84.4	85.8	87.0	1.71	1.71	1.67	
实施例 5	87.9	0.6	0.6	0.6	83.0	85.7	86.5	87.7	88.1	1.72	1.72	1.67	
实施例 6	87.7	0.7	0.7	0.0	65.7	85.3	86.3	87.7	85.4	1.71	1.71	1.68	
实施例 7	87.7	0.4	0.4	0.1	71.3	85.6	86.4	87.6	87.3	1.70	1.70	1.69	
实施例 8	88.0	0.7	0.7	1.0	83.3	85.3	86.1	86.9	87.4	1.70	1.70	1.67	
实施例 9	88.0	0.5	0.5	0.3	81.7	85.5	86.5	89.4	85.3	1.70	1.70	1.67	
实施例 10	87.4	1.5	1.5	0.0	68.0	85.0	86.0	89.8	84.5	1.70	1.70	1.69	
实施例 11	88.2	1.1	1.1	1.8	82.0	85.0	87.0	88.3	87.5	1.68	1.68	1.52	
实施例 12	89.2	0.4	0.4	0.0	61.0	87.2	86.7	91.8	91.0	1.64	1.65	1.57	
实施例 13	88.0	0.8	0.8	0.1	67.5	85.3	86.3	87.7	87.9	1.71	1.71	1.65	
实施例 14	87.8	7.0	7.0	0.6	81.8	85.1	86.3	87.0	87.8	1.70	1.70	1.67	
实施例 15	87.9	0.6	0.6	0.7	83.4	85.9	86.6	87.9	87.1	1.70	1.70	1.69	
实施例 16	87.8	0.5	0.5	0.0	66.9	85.7	86.9	86.3	90.3	1.69	1.69	1.68	
实施例 17	89.5	0.5	0.5	1.1	83.6	87.0	87.9	89.2	89.6	1.64	1.64	1.53	
实施例 18				0.0	68.0	85.0	86.0	88.2	89.1				
实施例 19				54.3	87.1	88.1	88.1	89.7	89.7				
实施例 20				55.7	80.5	85.2	85.0	90.4	91.0				
实施例 35				0.2	43.4	81.3	83.6	85.8	86.8				
比较例 1				0.0	1.0	64.0	75.0	80.8	82.5				

[0285]

[表 4]

	阿贝数	未拉伸膜的光程差			Δn $\times 10^{-3}$	条件	拉伸后的膜的光程差		
		nm					nm		
		λ 450nm	λ 550nm	λ 650nm			λ 450nm	λ 550nm	λ 650nm
实施例 1		63.3	55.0	50.2	4.4				
实施例 2	15.5	24.5	21.1	19.1	1.2	300°C/1.5倍	1572.3	1346.7	854.7
实施例 3		16.4	13.9	12.4	0.9				
实施例 4		35.7	29.9	26.5	2.2	300°C/1.1倍	530.7	448.9	401.9
实施例 5		7.7	6.8	6.2	0.5				
实施例 6		14.2	11.6	10.1	0.7	300°C/1.05倍	194.3	162.6	152.4
实施例 7		13.1	10.9	9.6	0.7	350°C/1.1倍	168.2	143.7	129.5
实施例 8	17.5	5.1	4.5	4.2	0.4	280°C/1.7倍	999.2	862.5	783.8
实施例 9		19.7	16.4	14.5	1.1	320°C/1.2倍	671.7	569.7	511.0
实施例 10	16.1	6.7	5.6	4.9	0.3	110°C [*] /1.5倍	467.8	370.7	314.8
实施例 11	15.3	197.8	173.2	159.0	17.3	280°C/1.1倍	971.3	848.4	777.7
实施例 12		11.0	9.7	8.9	0.7	300°C/1.6倍	2248.2	1964.0	1800.6
实施例 13	15.4	22.0	18.8	16.9	1.3	300°C/1.2倍	969.2	832.3	753.6
实施例 14	16.1	33.4	28.4	25.5	2.0	270°C/1.1倍	198.9	194.0	191.1
实施例 15		4.6	3.5	2.9	0.2	320°C/1.1倍	58.6	49.8	44.8
实施例 16	16.9	8.2	6.7	5.9	0.4	350°C/1.1倍	161.0	132.3	115.8
实施例 17	16.1	16.4	14.3	13.0	1.3	300°C/1.1倍	1054.4	927.6	854.7

*)制膜时在凝胶膜阶段进行拉伸 Δn : 未拉伸膜的双折射率