



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201831565 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：107101679

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/20 日本

2017-008828

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：宮本皓史 MIYAMOTO, KOJI (JP)；增井希望 MASUI, NOZOMI (JP)；金坂将
KANESAKA, SHO (JP)；池内淳一 IKEUCHI, JUNICHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 84 頁

(54)名稱

膜、樹脂組成物及聚醯胺醯亞胺樹脂之製造方法

FILM, RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD OF POLYAMIDEIMIDE RESIN

(57)摘要

本發明係提供一種包含具有高的醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂，且具有高的表面硬度的膜。

本發明之膜，係包含聚醯胺醯亞胺樹脂 A，該聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係至少具有源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及源自四羧酸二酐之構成單元，且藉由 2 維 NMR 測定而具有 95% 以上之醯亞胺化率。

The present invention provides a film containing a polyamideimide resin with a high imidization rate, and having a high surface hardness.

The film of the present invention comprises a polyamide imide resin A having at least a constituting unit originated from diamine, a constituting unit originated from dicarboxylic acid, and a constituting unit originated from tetracarboxylic dianhydride, and an imidization rate of 95% or more determined by 2-dimensional NMR.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

膜、樹脂組成物及聚醯胺醯亞胺樹脂之製造方法

FILM, RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING

METHOD OF POLYAMIDEIMIDE RESIN

【技術領域】

【0001】本發明係關於含有聚醯胺醯亞胺樹脂之膜、含有聚醯胺醯亞胺樹脂之樹脂組成物及聚醯胺醯亞胺樹脂之製造方法。

【先前技術】

【0002】現在，液晶顯示裝置或有機 EL 顯示裝置等影像顯示裝置係不僅被使用於電視，在行動電話、智慧型手機之各種用途亦被廣泛使用。隨如此之用途的擴大，尋求具有可撓性特性之影像顯示裝置(可撓性顯示器)。影像顯示裝置係液晶顯示元件或有機 EL 顯示元件等顯示元件之外，由偏光板、相位差板及前面板等構成構件所構成。為達成可撓性顯示器，必須此等全部之構成構件具有柔軟性。

【0003】至今，前面板係使用玻璃。玻璃係透明度高，依據玻璃之種類可顯現高硬度，另一方面，為非常剛直，且容易破裂，故難以利用作為可撓性顯示器之前面板材料。

【0004】因此，研究高分子材料之活用取代玻璃之材料。由高分子材料所構成之前面板係容易顯現可撓性特

性，故可期待使用於各種用途。具有柔軟性之樹脂係可舉出各種者，但其一者具有聚醯胺醯亞胺樹脂。從透明性、耐熱性之觀點而言，聚醯胺醯亞胺樹脂係使用在各種之用途，其製造方法亦被各種研究。

【0005】例如在專利文獻 1 係記載包含：源自 TFDB(2,2'-雙三氟甲基-4,4'-聯苯基二胺)之單元構造、源自 6FDA(4,4'-(六氟異亞丙基)二酞酸二酐)之單元構造、及、源自 TPC(對酞醯氯；1,4-苯二羰基氯)之單元構造經共聚合的樹脂之共聚合聚醯胺醯亞胺膜。

又，在專利文獻 2 係記載鉛筆硬度等機械特性優異之共聚合聚醯胺膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1] 日本特表 2015-521686 號公報

[專利文獻 2] 日本特表 2014-528490 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】以往，在使用來作為前面板之含有聚醯胺醯亞胺樹脂的膜，要求顯現高的透明性以及膜之高的表面硬度，但依據膜製造方法及膜之測定條件而有表面硬度之評價結果較大相異等問題。

【0008】例如專利文獻 1 所記載之膜係波長 380 至 780nm 之平均穿透度為 89%以上，但該膜是否具有充分高

的表面硬度係未明確。又，亦無高的表面硬度之顯現上適當形態之暗示。在專利文獻 2 係記載膜具有 3H 以上之表面鉛筆硬度，但進行鉛筆硬度之評價時，有依據使用之照度條件而結果相異的情況。

【0009】因此，本發明之目的在於提供一種特別適宜使用作為可撓性顯示器等之前面板，具有高的醯亞胺化率之包含聚醯胺醯亞胺樹脂的高表面硬度之膜。

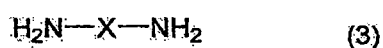
[用以解決課題之手段]

【0010】本發明人等係為解決上述課題，有關聚醯胺醯亞胺樹脂之各種特性，著眼於聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率與所得之膜的表面硬度而進行精心研究。其結果，發現使用滿足特定要件之聚醯胺醯亞胺樹脂，可提高膜之表面硬度，終於完成本發明。

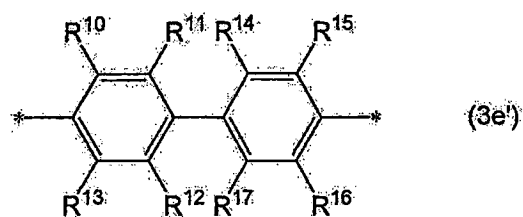
【0011】亦即，本發明係包含以下之較佳態樣。

[1]一種膜，係包含聚醯胺醯亞胺樹脂 A，該聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係至少具有源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及、源自四羧酸二酐之構成單元，且藉由 2 維 NMR 測定為具有 95%以上之醯亞胺化率。

[2]如[1]項所述之膜，其中，二胺係包含式(3)所示之至少 1 種的化合物，

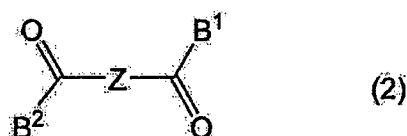


式(3)中，X 係表示式(3e')：

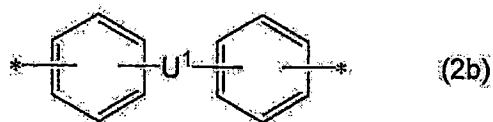


式(3e')中， R^{10} 至 R^{17} 係分別獨立地表示氫原子、碳數1至6之烷基或碳數6至12之芳基， R^{10} 至 R^{17} 所含有之氫原子係分別獨立地可被鹵素原子取代，*係表示鍵結。

[3]如[1]或[2]項所述之膜，其中，二羧酸係包含式(2)所示之至少1種的化合物，



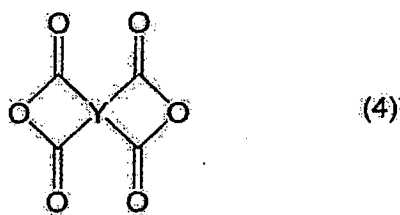
式(2)中，Z係表示式(2a)或式(2b)所示之基，



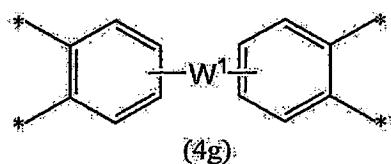
式(2a)及式(2b)中， U^1 係表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 或 $-Ar-SO_2-Ar-$ ，*係表示鍵結， B^1 及 B^2 係分別獨立地表示OH或鹵素原子。

[4]如[1]至[3]項中任一項所述之膜，其中，

四羧酸二酐係包含式(4)所示之至少1種的化合物，



式中，Y 係表示式(4g)，



式(4g)中，W¹ 係表示單鍵、-C(CH₃)₂-或-C(CF₃)₂-，* 係表示鍵結。

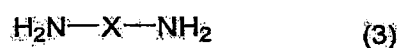
[5]如[1]至[4]項中任一項所述之膜，其中，聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係含有氟原子。

[6]如[1]至[5]項中任一項所述之膜，其係具有 3 以下之 YI。

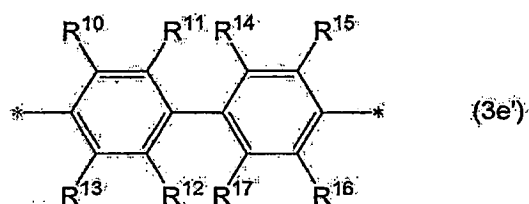
[7]如[1]至[6]項中任一項所述之膜，其係具有在 4000 勒克司(lux)之照度條件下依據 ASTM D3363 測定為具有 3B 以上之鉛筆硬度。

[8]一種樹脂組成物，係至少包含：源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及、源自四羧酸二酐之構成單元，且藉由 2 維 NMR 測定為具有 60%以上之醯亞胺化率的聚醯胺醯亞胺樹脂 B；及，溶劑。

[9]如[8]項所述之樹脂組成物，其中，二胺係包含式(3)所示之至少 1 種的化合物，

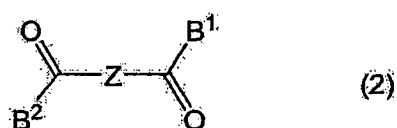


式(3)中，X 係表示式(3e')：

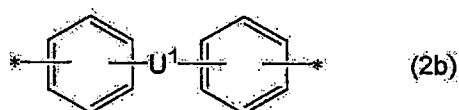


式(3e')中， R^{10} 至 R^{17} 係分別獨立地表示氫原子、碳數1至6之烷基或碳數6至12之芳基， R^{10} 至 R^{17} 所含有之氫原子係可分別獨立被鹵素原子取代，*係表示鍵結。

[10]如[8]或[9]項所述之樹脂組成物，其中，二羧酸係包含式(2)所示之至少1種的化合物，



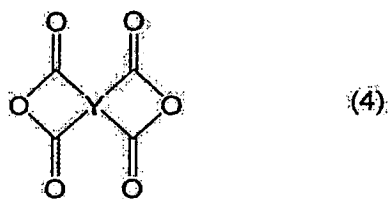
式(2)中，Z係表示式(2a)或式(2b)所示之基，



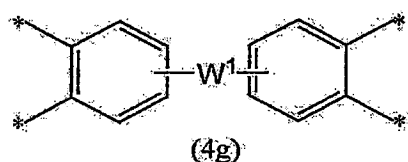
式(2a)及式(2b)中， U^1 係表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 或 $-Ar-SO_2-Ar-$ ，*係表示鍵結，

B^1 及 B^2 係分別獨立地表示OH或鹵素原子。

[11]如[8]至[10]項中任一項所述之樹脂組成物，其中，四羧酸二酐係包含式(4)所示之至少1種的化合物，



式(4)中，Y係表示式(4g)，



式(4g)中， W^1 係表示單鍵、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ ，*係表示鍵結。

[12]如[8]至[11]項中任一項所述之樹脂組成物，其中，聚醯胺醯亞胺樹脂B係含有氟原子。

[13]一種膜，係使[8]至[12]項中任一項所述之樹脂組成物的塗膜乾燥而成者。

[14]一種製造方法，係至少包含如下步驟之聚醯胺醯亞胺樹脂的製造方法，

(1)使二胺、二羧酸、及四羧酸二酐在溶劑中共聚合，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之步驟；及、

(2)在至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之溶液中，添加脫水劑及第三級胺，在70至120℃之溫度進行加熱之步驟；且以開始步驟(1)時之溶劑中的水分量作為 $w(\text{ppm})$ ，以步驟(2)中之加熱時間設為 $t(\text{分})$ 時， w 及 t 滿足如下之式：

$$1/t(w+167) \leq 5.6$$

[15]如[14]項所述之製造方法，其中，步驟(2)中所添

加之脫水劑的莫耳量係步驟(1)中所添加之四羧酸二酐的莫耳量之 2 倍以上。

[發明之效果]

【0012】依據本發明，可獲得一種膜，其係含有具高的醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂，可適宜使用來作為影像顯示裝置等中之前面板等，且具有高的表面硬度。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0013】以下，詳細說明有關本發明之實施形態。又，本發明之範圍係不限於在此說明之實施形態，可將在不超出本發明旨意之範圍進行各種變更。

【0014】本發明之膜係包含藉由 2 維 NMR 測定為具有 95%以上之醯亞胺化率的聚醯胺醯亞胺樹脂 A。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之醯亞胺化率低於 95%時，有成為過度柔軟之一次構造的聚醯胺醯亞胺之傾向，故無法充分提高含有該聚醯胺醯亞胺樹脂之膜的表面硬度。從聚醯胺醯亞胺清漆之安定性的觀點而言，聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之醯亞胺化率較佳係 97%以上，更佳係 98%以上，再更佳係 99%以上。該醯亞胺化率係愈高愈佳，其上限係無特別限定，只要為 100%以下即可。將聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之醯亞胺化率調整至上述範圍之方法可舉例如使用後述之聚醯胺樹脂組成物製造膜之後，進行醯亞胺化而製造之方法；使用藉由後述之製造方法所製造的包含聚醯胺醯亞胺樹脂之組成物而製

造膜之方法等。

【0015】聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之醯亞胺化率係表示相對於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 中之源自四羧酸二酐的構成單元的莫耳數之 2 倍的值，聚醯胺醯亞胺樹脂 A 中之醯亞胺鍵結的莫耳數之比例，本說明書中係藉由 2 維 NMR 測定。以往，聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率的測定係使用紅外光譜進行者為較多，但在該方法中，如日本特開 2004-338160 號公報所記載，加熱含有醯亞胺之樹脂，必須經充分醯亞胺化之樹脂的測定。但，為使其充分醯亞胺化，必須以高的溫度進行加熱，加熱過程中，有時同時引起樹脂之分解反應，故有誤差，無法正確測定醯亞胺化率。本發明者係研究使用 2 維 NMR 以高精度測定聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率，其結果，發現包含具有使用 2 維 NMR 所測定之預定的醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之膜，可達成高的表面硬度。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之醯亞胺化率係以使膜溶解於重氫化二甲基亞砜(DMSO-d₆)而得之預定溶液作為測定試料，可使用 2 維 NMR 而測定。又，2 維 NMR 之測定條件的內容如實施例所示。

【0016】本發明之膜的鉛筆硬度(表面硬度)係在 4000 勒克司(lux)之照度條件下依據 ASTM D3363 測定，較佳係 3B 以上，更佳係 2B 以上，再更佳係 B 以上，特佳係 HB 以上，極佳係 H 以上，最佳係 2H 以上。本發明之膜的鉛筆硬度為上述之下限以上，使用作為影像顯示裝置之前面板(窗膜)時，容易抑制影像顯示裝置表面之刮傷，又，容

易防止膜之收縮及膨脹，故較佳。本發明之膜的鉛筆硬度之上限係無特別限定。鉛筆硬度係依據 JIS K5600-5-4：1999 測定。具體而言，係以荷重 100g、掃描速度 60mm/分鐘進行測定，在光量 4000 勒克司之照度條件下進行評價。又，進行鉛筆硬度之評價時，依據使用之照度條件，有時結果相異。具體而言，係與在光量 4000 勒克司之照度條件下進行評價所測定之鉛筆硬度比較，在更低光量之照度條件下進行評價所測定之鉛筆硬度，因更低的光量，不易看到膜上之刮傷，結果，可獲得較實際更高之鉛筆硬度的可能性高。因此，本說明書中之鉛筆硬度係設為在光量 4000 勒克司之照度條件下評價而得之值。

【0017】本發明之膜的 YI 值較佳係 3.5 以下，更佳係 3.0 以下，再更佳係 2.5 以下，YI 值為上述之上限以下時，可更提高膜之辨識性。又，YI 值之下限係無特別限定，通常只要為 0 以上即可。YI 值係表示膜之黃色度(Yellow Index：YI 值)，依據 JIS K7373：2006，使用分光光度計(日本分光(股)製之紫外可見近紅線外分光光度計 V-670)測定。具體而言，係從對於 300 至 800nm 之光進行穿透率測定並求出之 3 刺激值(X、Y、Z)，依據下述之式而算出。測定係例如可使用厚度 50 至 55 μ m 之膜。又，本發明之膜係只要 YI 值為上述範圍，膜之厚度無特別限定，但在以下記載之厚度的範圍中，以上述範圍內為較佳。

$$YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

【0018】本發明之膜的厚度從鉛筆硬度對膜厚度影響之觀點而言，較佳係 $20\mu\text{m}$ 以上，更佳係 $30\mu\text{m}$ 以上，再更佳係 $40\mu\text{m}$ 以上。

本發明之膜的厚度從耐彎曲性之觀點而言，較佳係 $300\mu\text{m}$ 以下，更佳係 $200\mu\text{m}$ 以下，再更佳係 $100\mu\text{m}$ 以下。上述厚度係使用接觸式之數位型量表(Digimatic indicator)測定。

【0019】本發明之膜的全光線穿透率(T_t)係依據 JIS K7105:1981 測定，較佳係 70%以上，更佳係 80%以上，再更佳係 85%以上，特佳係 90%以上。全光線穿透率為上述之下限以上時，容易提高將本發明之膜組入於影像顯示裝置時之辨識性。又，本發明之膜的全光線穿透率之上限通常為 100%以下。全光線穿透率係依據 JIS K7105:1981，例如使用 Suga 試驗機(股)製之全自動直讀 Haze Computer HGM-2DP 而測定。測定係例如可使用厚度 50 至 $55\mu\text{m}$ 之膜。又，本發明之膜係全光線穿透率只要為上述範圍，膜之厚度無特別限定，但上述厚度之範圍中，以上述範圍內為較佳。

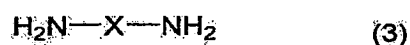
【0020】本發明之膜的彈性率從膜之柔軟性的觀點而言，較佳係 5.9GPa 以下，更佳係 5.5GPa 以下，再更佳係 5.2GPa 以下，特佳係 5.0GPa 以下，最佳係 4.5GPa 以下。彈性率為上述之上限以下時，在可撓性顯示器彎曲時，容易抑制因膜所致之其他構件的損傷。又，本發明之膜的彈性率之下限無特別限定，但通常為 2.0GPa 以上。彈性率係

例如可使用(股)島津製作所製 Autograph AG-IS，將 10mm 寬度之試驗片以夾具間距離 500mm、拉伸速度 20mm/min 之條件測定 S-S 曲線，從其斜率測定。

【0021】本發明之膜的來回彎曲次數從膜之耐彎曲性的觀點而言，在 $R=1\text{mm}$ 、 135° 、加重 0.75kgf 、速度 175cpm 之條件下測定至膜破裂為止，較佳係 10,000 次以上，更佳係 20,000 次以上，再更佳係 30,000 次以上，特佳係 40,000 次以上，最佳係 50,000 次以上。本發明之膜的來回彎曲次數為上述之下限以上時，容易抑制將膜彎曲時產生之皺褶。又，本發明之膜的來回彎曲次數之上限無特別限定，但通常可為 1,000,000 次以下左右的彎曲，為非常實用。來回彎曲次數係可使用例如(股)東洋精機製作所製 MIT 耐折疲勞試驗機(型式 0530)，以從厚度 $50\mu\text{m}$ 、寬度 10mm 之膜切出之試驗片作為測定試料而求取。

【0022】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係至少具有源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及源自四羧酸二酐構成單元。

【0023】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係具有源自二胺之構成單元。二胺係可舉例如式(3)所示之化合物。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係可具有 1 種類之源自二胺之構成單元，亦可具有 2 種以上之源自二胺之構成單元。

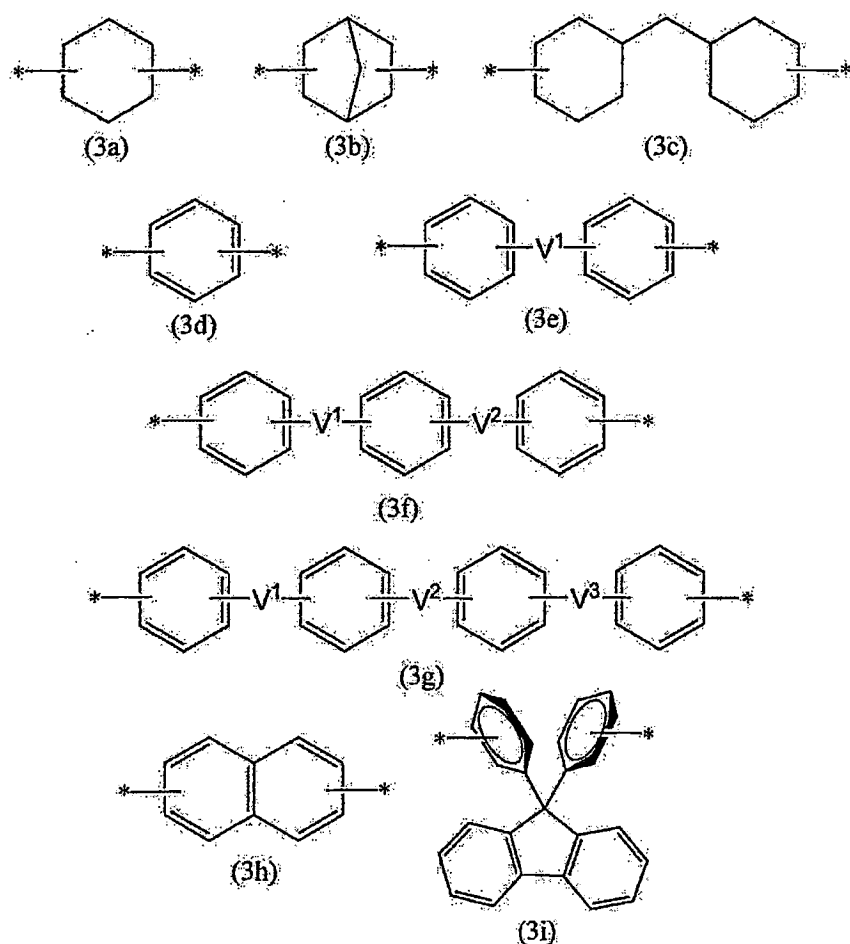


[式(3)中，X 係表示 2 價之有機基。]

【0024】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 具

有源自式(3)所示之二胺之構成單元的較佳一實施態樣中，該構成單元之量，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之全構成單元，較佳係 47.5 莫耳%以上，更佳係 49.0 莫耳%以上，再更佳係 49.5 莫耳%以上。源自式(3)所示之二胺之構成單元之量為上述之下限以上時，容易獲得高分子量之聚醯胺醯亞胺樹脂，容易顯現高的表面硬度。又，源自式(3)所示之二胺之構成單元之量，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之全構成單元，較佳係 50.5 莫耳%以下，更佳係 50.0 莫耳%以下，再更佳係 49.99 莫耳%以下。源自式(3)所示之二胺之構成單元之量為上述之上限以下時，容易顯現高的透明性及低的黃色度。

【0025】式(3)中之 X 係表示 2 價之有機基，較佳係表示有機基中之氫原子為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。2 價之有機基係可例示：式(3a)至式(3i)所示之基；式(3a)至式(3i)所示之基中之氫原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代的基；以及，碳數 6 以下之 2 價之鏈式烴基。



【 0026 】

[式(3a)至式(3i)中，

*係表示鍵結，

V^1 至 V^3 係分別獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。]

1 個例係 V^1 及 V^3 為單鍵、 $-O-$ 或 $-S-$ ，且， V^2 為 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 或 $-SO_2-$ 。相對於 V^1 及 V^2 之各環的鍵結位置、及、相對於 V^2 及 V^3 之各環的鍵結位置係分別相對於各環以間位或對位為較佳，以對位為更佳。

【 0027 】式(3a)至式(3i)所示之基之中，從本發明之膜的表面硬度及柔軟性之觀點而言，以式(3d)至式(3h)所示之

基為較佳，以式(3e)至式(3g)所示之基為更佳。又， V^1 至 V^3 從本發明之膜的表面硬度及柔軟性之觀點而言，分別獨立以單鍵、-O-或-S-為較佳，以單鍵或-O-為更佳。

【0028】式(3)所示之二胺具體而言，可舉例如脂肪族二胺、芳香族二胺及此等之混合物。又，本實施形態中「芳香族二胺」係表示胺基直接鍵結於芳香環之二胺，在其構造之一部分可含有脂肪族基或其他之取代基。此芳香環係可為單環亦可為縮合環，可例示苯環、萘環、蒽環及菲環等，但不應限定於此等。此等之中，較佳係苯環，又「脂肪族二胺」係表示胺基直接鍵結於脂肪族基之二胺，其構造之一部分可含有芳香環、其他之取代基。

【0029】脂肪族二胺係可舉例如六亞甲基二胺等非環式脂肪族二胺、以及1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、降莖烷二胺及4,4'-二胺基二環己基甲烷等環式脂肪族二胺等。此等係可單獨或組合2種以上使用。

【0030】芳香族二胺係可舉例如對-苯二胺、間-苯二胺、2,4-甲苯二胺、間-二甲苯二胺、對-二甲苯二胺、1,5-二胺基萘、及2,6-二胺基萘等具有一個芳香環之芳香族二胺；4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚(ODA)、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-二胺基二苯基砜、雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕砜、雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕砜、2,2-

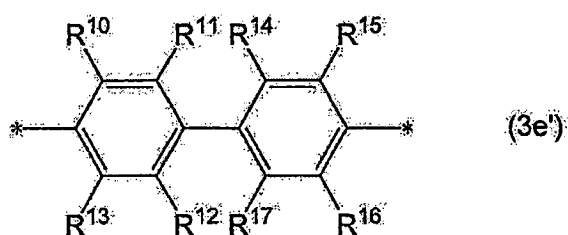
雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基聯苯胺(MB)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、9,9-雙(4-胺基苯基)蒾、9,9-雙(4-胺基-3-甲基苯基)蒾、9,9-雙(4-胺基-3-氯苯基)蒾、及 9,9-雙(4-胺基-3-氟苯基)蒾等具有 2 個以上芳香環之芳香族二胺。此等係可單獨或組合 2 種以上使用。

【0031】芳香族二胺較佳係 4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕砜、雙〔4-(3-胺基苯氧基)苯基〕砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯，更佳係可舉例如 4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯。此等係可單獨或組合 2 種以上而使用。

【0032】上述二胺化合物之中，從本發明之膜的表面硬度、柔軟性、耐彎曲性、透明性及黃色度的觀點而言，較佳係使用選自由具有聯苯構造之芳香族二胺所構成之群的 1 種以上，更佳係使用選自由 2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-

雙(三氟甲基)聯苯胺、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯及 4,4'-二胺基二苯基醚所構成之群的 1 種以上，再更佳係使用 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺。

【0033】聚醯胺醯亞胺樹脂 A 從容易提高本發明之膜的表面硬度及透明性之觀點而言，較佳係至少具有源自式(3)中之 X 為式(3e')所示之二胺的構成單元。

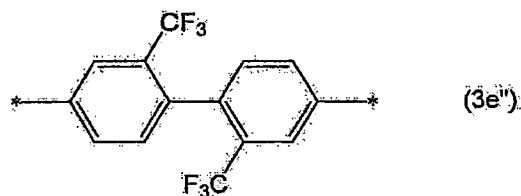


[式(3e')中、 R^{10} 至 R^{17} 係分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 12 之芳基， R^{10} 至 R^{17} 所含有之氫原子係分別獨立地可被鹵素原子取代，*係表示鍵結。]

【0034】式(3e')中、 R^{10} 至 R^{17} 係分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 12 之芳基，較佳係表示氫原子或碳數 1 至 6 之烷基，更佳係表示氫原子或碳數 1 至 3 之烷基，在此， R^{10} 至 R^{17} 所含有之氫原子係分別獨立地可被鹵素原子取代。從本發明之膜的表面硬度、柔軟性及透明性之觀點而言， R^{10} 至 R^{17} 係分別獨立地再更佳為氫原子、甲基、氟基、氯基或三氟甲基，特佳係氫原子或三氟甲基。

【0035】此態樣中，聚醯胺醯亞胺樹脂 A 更佳係至少具有源自式(3)中之 X 為式(3e'')所示之二胺(2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺，亦稱為 TFMB)之構成單元。此時，本發明

之膜具有高的透明性，同時，藉由聚醯胺醯亞胺樹脂 A 具有含氟元素之骨架，提升聚醯胺醯亞胺樹脂對溶劑之溶解性，製作本發明之膜時，可抑制所使用之聚醯胺醯亞胺清漆的黏度至較低，故容易製造本發明之膜。

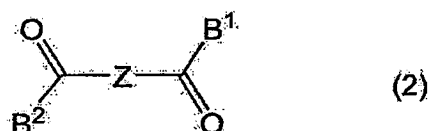


[式(3e'')中，*係表示鍵結。]

【0036】聚醯胺醯亞胺樹脂 A 具有 2 種以上之源自二胺的構成單元時，源自式(3)中之 X 為式(3e')，較佳係式(3e'')所示之二胺的構成單元之量，從提升本發明之膜的透明性及製造之容易性的觀點而言，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之源自二胺之構成單元全部，較佳係 30 莫耳%以上，更佳係 50 莫耳%以上，再更佳係 70 莫耳%以上，式(3)中之 X 為式(3e')，較佳係式(3e'')所示之源自二胺之構成單元之量之上限無特別限定，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之源自二胺之構成單元全部，只要為 100 莫耳%以下即可。源自式(3)中之 X 為式(3e')或(3e'')所示之二胺之構成單元的比率，可使用例如 2 維 NMR 測定，或亦可從原料之進料比算出。

【0037】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係具有源自二羧酸之構成單元。藉由本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 具有源自二羧酸之構成單元，相較於取代成源自 1,3,5-苯三羧酸等 3 價以上羧酸的構成單元的情

形，對溶劑之溶解度有不易降低之傾向。源自二羧酸之構成單元較佳係源自二羧酸二氯之構成單元。二羧酸可舉例如式(2)所示之化合物。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係可具有 1 種類之源自二羧酸之構成單元，亦可具有 2 種以上之源自二羧酸之構成單元。



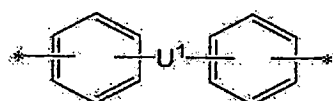
[式(2)中，Z 係表示 2 價之有機基，B¹ 及 B² 係分別獨立地表示 OH 或鹵素原子，較佳係表示氯原子。]

【0038】聚醯胺醯亞胺樹脂 A 中，源自式(2)所示之二羧酸之構成單元之量，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之全構成單元，較佳係 5 莫耳%以上，更佳係 15 莫耳%以上，再更佳係 20 莫耳%以上。源自式(2)所示之二羧酸之構成單元之量為上述之下限以上時，容易顯現高的表面硬度。又，式(2)所示之源自二羧酸之構成單元之量，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之全構成單元，較佳係 45 莫耳%以下，更佳係 40 莫耳%以下，再更佳係 30 莫耳%以下。式(2)所示之源自二羧酸之構成單元之量為上述之上限以下時，膜係有顯示高的柔軟性之傾向，故其耐彎曲性容易提升。

【0039】式(2)中之 Z 係表示 2 價之有機基，較佳係表示有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。2 價之有機基係可例示式(2a)及式(2b)所示之基；式(2a)及式(2b)所示之基中之氫原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代之基；以及碳數 6 以下之 2 價的鏈式烴基。



(2a)



(2b)

【0040】

[式(2a)及式(2b)中，

*係表示鍵結，

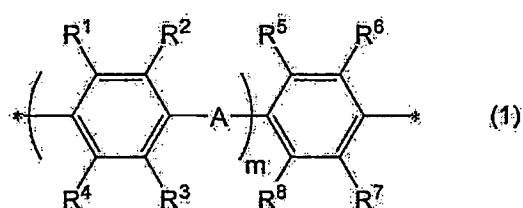
U^1 係表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 或 $-Ar-SO_2-Ar-$ ，較佳係表示單鍵、 $-O-$ 、或 $-Ar-O-Ar-$ 。Ar係表示氫原子可被氟原子取代之碳數 6 至 20 之伸芳基，具體例係可舉例如伸苯基。]

【0041】式(2)所示之二羧酸，具體而言，可舉例如芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸及其等之類似之醯氯化合物、酸酐等，可併用此等 2 種以上。具體例可舉例對酞酸；異酞酸；萘二羧酸；4,4'-聯苯基二羧酸；3,3'-聯苯基二羧酸；碳數 8 以下之鏈式烴之二羧酸化合物；2 個安息香酸被單鍵、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^9-$ 、 $-C(=O)-$ 或伸苯基連結之化合物；及其等之醯氯化合物。在此， R^9 係表示可被鹵素原子取代之碳數 1 至 12 之烴基。

【0042】式(2)所示之二羧酸較佳係含有選自對酞酸、4,4'-聯苯基二羧酸、4,4'-氧基雙安息香酸、及其等之醯氯

化合物中之至少 1 種，更佳係含有選自由對酞醯氯(TPC)、4,4'-聯苯基二羰基氯(BPDOCl)及 4,4'-氧基雙(苯甲醯基氯)(OBBCl)所構成之群中之至少 1 種，以包含 4,4'-氧基雙(苯甲醯基氯)(OBBCl)為再更佳。

【0043】聚醯胺醯亞胺樹脂 A 從容易提高本發明之膜的表面硬度及透明性之觀點，較佳係至少具有式(2)中之 Z 為式(1)所示之構成單元。



[式(1)中、 R^1 至 R^8 係分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 12 之芳基， R^1 至 R^8 所含有之氫原子係可分別獨立地被鹵素原子取代，A 係分別獨立地表示-O-、-S-、-CO-或-NR⁹-， R^9 係表示可被鹵素原子取代之碳數 1 至 12 之烴基、m 係 1 至 4 之整數，*係表示鍵結。]

【0044】有關式(1)中之記號，說明於以下。

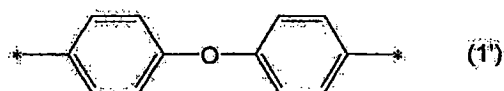
A 係分別獨立地表示-O-、-S-、-CO-或-NR⁹-，在此， R^9 係表示可被鹵素原子取代之碳數 1 至 12 的烴基。從本發明之膜的柔軟性之觀點而言，A 較佳係分別獨立地表示-O-或-S-，更佳係-O-。

R^1 至 R^8 係分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 12 之芳基。從本發明之膜的柔軟性及表面硬度之觀點而言， R^1 至 R^8 分別獨立地較佳係表示氫原子或碳數 1 至 6 之烷基，更佳係表示氫原子或碳數 1 至 3 之烷

基，再更佳係表示氫原子。在此， R^1 至 R^8 所含有之氫原子係可分別獨立地被鹵素原子取代。

m 係1至4之範圍的整數，從原料之取得性觀點而言，較佳係1至3之範圍之整數，更佳係1或2，再更佳係1。 m 為上述範圍內時，原料之取得性為良好，容易提高本發明之膜的柔軟性。

【0045】本發明之較佳的一實施態樣中，式(1)係式(1')所示之構成單元。此時，本發明之膜係發揮高的表面硬度，同時彈性率低，且容易具有高的柔軟性。

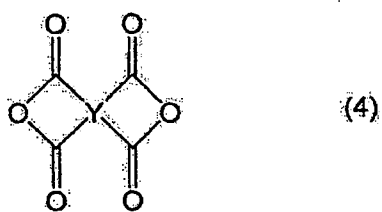


【0046】本發明之膜所含有的聚醯胺醯亞胺樹脂A具有式(1)或式(1')所示之構成單元之較佳的一實施態樣中，該構成單元之量，基於聚醯胺醯亞胺樹脂A所含有之全構成單元，較佳係3莫耳%以上，更佳係5莫耳%以上，再更佳係10莫耳%以上，特佳係20莫耳%以上。式(1)或式(1')所示之構成單元之量為上述之下限以上時，樹脂膜係有顯示高的柔軟性之傾向，故其耐彎曲性容易提升。又，式(1)或式(1')所示之構成單元之量，基於聚醯胺醯亞胺樹脂A所含有之全構成單元，較佳係45莫耳%以下，更佳係40莫耳%以下，再更佳係30莫耳%以下。式(1)或式(1')所示之構成單元之量為上述之上限以下時，容易提升樹脂膜之玻璃轉移溫度。

【0047】聚醯胺醯亞胺樹脂A，從容易提高本發明之

膜的表面硬度、彈性率及柔軟性之觀點，較佳係至少具有源自式(2)中之 Z 為式(1)所示之二羧酸之構成單元。聚醯胺醯亞胺樹脂具有 2 種以上之源自二羧酸之構成單元時，源自式(2)中之 Z 為式(1)所示之二羧酸的構成單元之量，從膜之表面硬度、彈性率及柔軟性之觀點而言，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之源自二羧酸之構成單元全體，較佳係 5 莫耳%以上，更佳係 7 莫耳%以上，再更佳係 9 莫耳%以上，特佳係 11 莫耳%以上。源自式(2)中之 Z 為式(1)所示之二羧酸之構成單元的量之上限係無特別限定，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之源自二羧酸之構成單元全體，只要為 100 莫耳%以下即可。源自式(2)中之 Z 為式(1)所示之二羧酸的構成單元之比率，可使用例如 2 維 NMR 測定，或亦可從原料之進料比算出。

【0048】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係具有源自四羧酸二酐構成單元。四羧酸二酐可舉例如式(4)所示之化合物。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係可具有 1 種類之源自四羧酸二酐構成單元，亦可具有 2 種以上之源自四羧酸二酐構成單元。

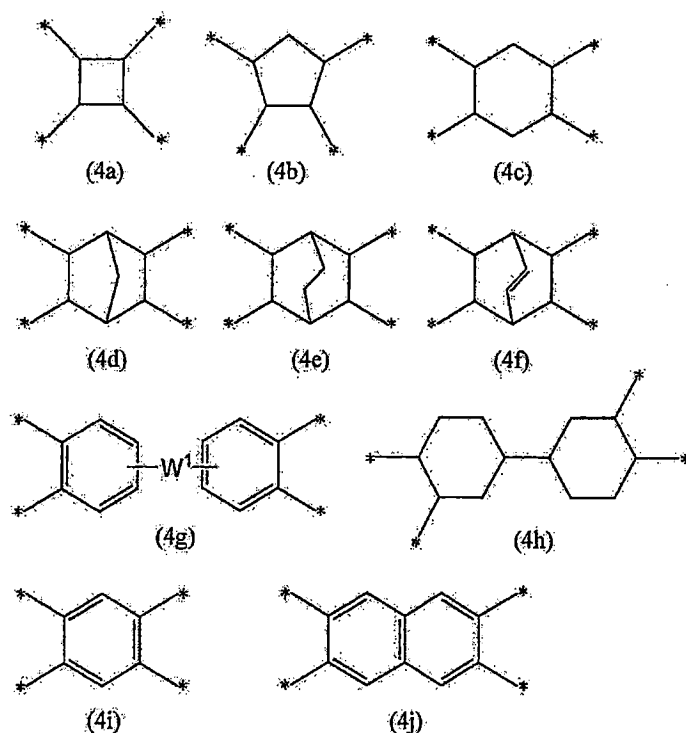


[式(4)中、Y 係表示 4 價之有機基。]

【0049】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 中，源自式(4)所示之四羧酸二酐構成單元之量，基於聚醯

胺醯亞胺樹脂 A 所含有之全構成單元，較佳係 5 莫耳%以上，更佳係 10 莫耳%以上，再更佳係 20 莫耳%以上。源自式(4)所示之四羧酸二酐構成單元之量為上述之下限以上時，可抑制源自二羧酸之構造單元之比例，容易獲得 T_g 為 370°C 以下之聚醯胺醯亞胺樹脂。又，源自式(4)所示之四羧酸二酐構成單元之量，基於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之全構成單元，較佳係 45 莫耳%以下，更佳係 40 莫耳%以下，再更佳係 30 莫耳%以下。源自式(4)所示之四羧酸二酐構成單元之量為上述之上限以下時，可增加源自二羧酸之構成單元之比例，容易顯現高的表面硬度。

【0050】式(4)中之 Y 係表示 4 價之有機基，較佳係表示有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。有機基較佳係可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。有機基較佳係碳數 4 至 40 之 4 價之有機基。烴基及氟取代之烴基較佳係其碳數為 1 至 8。4 價之有機基係可例示式(4a)至式(4j)所示之基；式(4a)至式(4j)所示之基中之氫原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代的基；以及碳數 6 以下之 4 價之鏈式烴基。



【0051】

[式(4a)至式(4j)中，

*係表示鍵結，

W^1 係表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 或 $-Ar-SO_2-Ar-$ 。

Ar 係表示氫原子可被氟原子取代之碳數 6 至 20 的伸芳基，具體例可舉例如伸苯基。]

【0052】式(4a)至式(4j)所示之基之中，從本發明之膜的表面硬度及柔軟性之觀點，以式(4g)、式(4i)及式(4j)所示之基為較佳，以式(4g)所示之基為更佳。又，從本發明之膜的表面硬度及柔軟性之觀點， W^1 以單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 為較佳，以單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 為更

佳，以單鍵、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 為再更佳，以單鍵、或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 為特佳。

【0053】式(4)所示之四羧酸二酐，具體而言可舉例如芳香族四羧酸二酐及脂肪族四羧酸二酐等。可使用 1 種類之四羧酸二酐，亦可併用 2 種以上。

【0054】芳香族四羧酸二酐之具體例係可舉例如非縮合多環式之芳香族四羧酸二酐、單環式之芳香族四羧酸二酐及縮合多環式之芳香族四羧酸二酐。非縮合多環式之芳香族四羧酸二酐係 4,4'-氧基二酞酸二酐(OPDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA)、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯氧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐、1,2-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、4,4'-(對-伸苯基二氧基)二酞酸二酐、4,4'-(間-伸苯基二氧基)二酞酸二酐。又，單環式之芳香族四羧酸二酐可舉例如 1,2,4,5-苯四羧酸二酐。縮合多環式之芳香族四羧酸二酐可舉例如 2,3,6,7-萘四羧酸二酐。此等係可單獨或組合 2 種以上使用。

【0055】此等之中，較佳係可舉例如 4,4'-氧基二酞酸

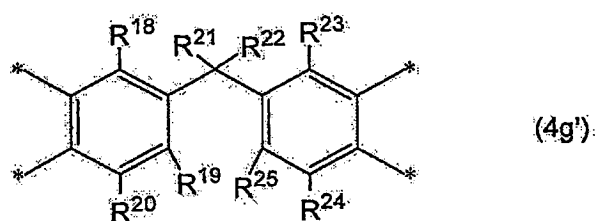
二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯氧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)、1,2-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、4,4'-(對-伸苯基二氧基)二酞酸二酐及 4,4'-(間-伸苯基二氧基)二酞酸二酐。更佳係 4,4'-氧基二酞酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐及 4,4'-(對-伸苯基二氧基)二酞酸二酐。此等係可單獨或組合 2 種以上而使用。

【0056】脂肪族四羧酸二酐可舉例如環式或非環式之脂肪族四羧酸二酐。所謂環式脂肪族四羧酸二酐係具有脂環式烴構造之四羧酸二酐，其具體例可舉例如 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等環烷四羧酸二酐，雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二環己基 3,3'-4,4'-四羧酸二酐及此等之位置異構物。此等係可單獨或組合 2 種以上而使用。非環式脂肪族四羧酸二酐之具體例可舉例如 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、及 1,2,3,4-戊烷四羧酸二酐等，此等係可單

獨或組合 2 種以上而使用。又，亦可組合環式脂肪族四羧酸二酐及非環式脂肪族四羧酸二酐而使用。

【0057】上述四羧酸二酐之中，從容易提高膜之表面硬度、柔軟性、耐彎曲性、透明性，容易降低黃色度之觀點而言，較佳係 4,4'-氧基二酐酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸二酐、以及此等之混合物，更佳係 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA)及 4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸二酐(6FDA)、以及此等之混合物，再更佳係 4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸二酐。

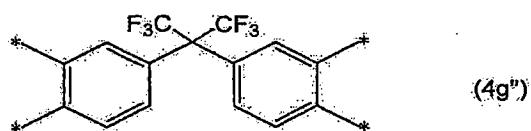
【0058】聚醯胺醯亞胺樹脂 A 較佳係至少具有源自式(4)中之 Y 為式(4g')所示之四羧酸二酐之構成單元。此時，藉由本發明之膜具有高的透明性，同時聚醯胺醯亞胺樹脂 A 具有高的彎曲性骨架，提升聚醯胺醯亞胺樹脂對溶劑之溶解性，製作本發明之膜時可抑制所使用之聚醯胺醯亞胺清漆之黏度至較低，故容易製造本發明之膜。



[式(4g')中， R^{18} 至 R^{25} 係分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 12 之芳基， R^{18} 至 R^{25} 所含有之氫原子係分別獨立地可被鹵素原子取代，*係表示鍵結。]

【0059】式(4g')中， R^{18} 至 R^{25} 係分別獨立地表示氫原子、碳數1至6之烷基或碳數6至12之芳基，較佳係表示氫原子或碳數1至6之烷基，更佳係表示氫原子或碳數1至3之烷基，在此， R^{18} 至 R^{25} 所含有之氫原子係可分別獨立地被鹵素原子取代。從本發明之膜之表面硬度及柔軟性之觀點而言， R^{18} 至 R^{25} 係分別獨立地再更佳為氫原子、甲基、氟基、氯基或三氟甲基，特佳為氫原子或三氟甲基。

【0060】上述之較佳一實施態樣中，聚醯胺醯亞胺樹脂A較佳係至少具有源自式(4)中之Y為式(4g'')所示之四羧酸二酐之構成單元。此時，藉由本發明之膜具有高的透明性，同時聚醯胺醯亞胺樹脂A含有氟元素之骨架，提升聚醯胺醯亞胺樹脂對溶劑之溶解性，製作本發明之膜時可抑制所使用之聚醯胺醯亞胺清漆之黏度至較低，故容易製造本發明之膜。



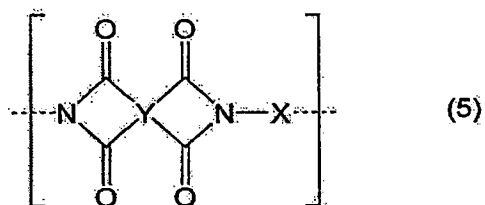
[式(4g'')中，*係表示鍵結。]

【0061】聚醯胺醯亞胺樹脂A具有2種以上之源自四羧酸二酐之構成單元時，源自式(4)中之Y為式(4g')，較佳係式(4g'')所示之四羧酸二酐之構成單元之量，從提升膜之透明性及製造之容易性的觀點，基於聚醯胺醯亞胺樹脂A所含有之源自四羧酸二酐之構成單元全體，較佳係50莫耳%以上，更佳係60莫耳%以上，再更佳係70莫耳%以上。源自式(4)中之Y為式(4g')，較佳係式(4g'')所示之四

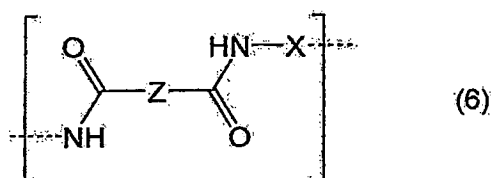
羧酸二酐之構成單元之量之上限係無特別限定，基於聚醯胺醯亞胺樹脂所含有之源自四羧酸二酐之構成單元全體，只要為 100 莫耳 % 以下即可。源自式(4)中之 X 為式(4g')或式(4g'')所示之四羧酸二酐之構成單元之比率係可使用例如 2 維 NMR 而測定，或亦可從原料之進料比算出。

【0062】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係進一步可具有源自三羧酸之構成單元。三羧酸可舉例如芳香族三羧酸、脂肪族三羧酸及其等之類似物之醯氯化合物、酸酐等。可使用 1 種類之三羧酸，亦可併用 2 種以上。具體例可舉例如 1,2,4-苯三羧酸之酐；2,3,6-萘三羧酸-2,3-酐；酞酸酐與安息香酸以單鍵、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-或伸苯基基鍵結之化合物。

【0063】本發明之較佳的一實施態樣中，本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係二羧酸(醯氯等之二羧酸類似物)、二胺及四羧酸(醯氯、四羧酸二酐等之四羧酸類似物)，視情況進一步三羧酸(醯氯化合物、三羧酸酐等之三羧酸化合物類似物)之聚縮合生成物的縮合型高分子。此態樣中，聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係具有式(5)所示之構成單元、及以下之式(6)所示之構成單元。



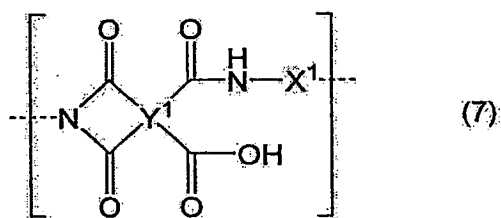
[式(5)中，X 及 Y 係與前述同意義。]



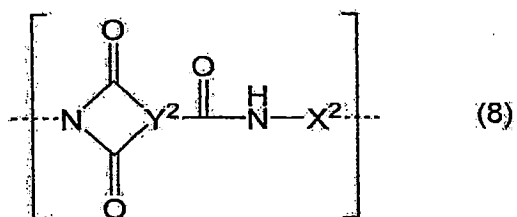
[式(6)中，X 及 Z 係與前述同意義。]

式(5)及式(6)中之 X、Y 及 Z 係分別與式(3)中之 X、式(4)中之 Y 及式(2)中之 Z 同意義，有關式(2)至式(4)中之 X、Y 及 Z，上述所述之較佳記載亦同樣地套用於有關式(5)及式(6)中之 X、Y 及 Z。式(5)所示之構成單元通常為源自於二胺及四羧酸之構成單元，式(6)所示之構成單元通常為源自二胺及二羧酸之構成單元。

【0064】本發明之較佳的一實施態樣中，本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係進一步亦可具有式(7)所示之構成單元、及/或以下之式(8)所示之構成單元。



[式(7)中，X¹ 係表示 2 價之有機基，Y¹ 係表示 4 價之有機基。]



[式(8)中，X² 係表示 2 價之有機基，Y² 係表示 3 價之有機

基。]

【0065】式(7)中， Y^1 係分別獨立地為4價之有機基，較佳係有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。 Y^1 係可例示式(4a)至式(4j)所示之基、以及4價之碳數6以下之鏈式烴基。聚醯胺醯亞胺樹脂A係可具有1種之式(7)所示之構成單元，亦可具有 Y^1 及/或 X^1 中互異之2種以上的式(7)所示之構成單元。

【0066】式(8)中， Y^2 係分別獨立地為3價之有機基，較佳係有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。 Y^2 係可例示式(4a)至式(4j)所示之基的鍵結之任一個取代成氫原子之基、及3價之碳數6以下的鏈式烴基。聚醯胺醯亞胺樹脂A係可具有1種之式(8)所示之構成單元，亦可具有 Y^2 及/或 X^2 中互異之2種以上之式(7)所示的構成單元。

【0067】式(7)及式(8)中， X^1 及 X^2 係分別獨立地為2價之有機基，較佳係有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。 X^1 及 X^2 係可例示式(3a)至式(3i)所示之基；式(3a)至式(3i)所示之基中之氫原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代之基；以及碳數6以下之鏈式烴基。

【0068】本發明之較佳的一實施態樣中，本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂A係由式(5)及式(6)所示之構成單元、以及視情況之式(7)及/或式(8)所示之構成單元所構成。此態樣中，從提高膜之柔軟性及表面硬度之觀點而

言，聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之式(5)及式(6)所示的構成單元之量，基於式(5)及式(6)，以及，視情況之式(7)及式(8)所示之全構成單元，較佳係 80%以上，更佳係 90%以上，再更佳係 95%以上。又，上述聚醯胺醯亞胺樹脂 A 所含有之式(5)及式(6)所示的構成單元之量的上限，基於式(5)及式(6)、以及、視情況之式(7)及式(8)所示之全構成單元，通常為 100%以下。又，上述比例係可使用例如 2 維 NMR 而測定，或亦可從原料之進料比算出。

【0069】藉由本發明之膜所含有的聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之動態黏彈性測定(DMA 測定)中之 $\tan\delta$ 所算出之玻璃轉移溫度 T_g 較佳係未達 380°C ，更佳係 379°C 以下，再更佳係 378°C 以下，例如 370°C 以下。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之玻璃轉移溫度 T_g 未達上述之上限或上述之上限以下時，容易顯現本發明之膜較高的表面硬度，同時降低彈性率，容易提高柔軟性。玻璃轉移溫度 T_g 之下限係無特別限定，但通常為 300°C 以上。藉由動態黏彈性測定(DMA 測定)中之 $\tan\delta$ 算出玻璃轉移溫度之方法，具體而言，可如實施例進行。

【0070】本發明之膜所含有的聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之重量平均分子量(Mw)較佳係 5,000 以上，更佳係 10,000 以上，再更佳係 50,000 以上，特佳係 70,000 以上，較佳係 800,000 以下，更佳係 600,000 以下，再更佳係 500,000 以下，特佳係 450,000 以下。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之重量平均分子量(Mw)為上述之下限以上時，容易提高本發明之膜

之耐彎曲性。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之重量平均分子量(Mw)為上述之上限以下，提升聚醯胺醯亞胺樹脂對溶劑之溶解性，製作本發明之膜時可抑制所使用之聚醯胺醯亞胺清漆之黏度至較低，故容易製造本發明之膜。又，膜之延伸變容易，故加工性為良好。重量平均分子量(Mw)係例如進行GPC測定，可藉由標準聚苯乙烯換算而求取，具體而言，可藉由實施例記載之方法求出。

【0071】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 較佳係含有鹵素原子，更佳係含有氟原子。含氟取代基之具體例可舉例如氟基及三氟甲基。藉由聚醯胺醯亞胺樹脂 A 含有鹵素原子，容易降低本發明之膜的黃色度(YI 值)，進一步容易兼具柔軟性及耐彎曲性。從本發明之膜的黃色度之低減(透明性之提升)、吸水率之降低、及耐彎曲性之觀點，鹵素原子較佳係氟原子。從上述觀點，聚醯胺醯亞胺樹脂 A 較佳係至少具有源自含氟原子之二胺及/或含氟原子之四羧酸二酐之構成單元。

【0072】聚醯胺醯亞胺樹脂 A 中之鹵素原子的含量，從黃色度之降低(透明性之提升)、吸水率之降低、及膜之變形抑制的觀點，基於本發明之膜所含有的聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之質量，較佳係 1 質量%至 40 質量%，更佳係 3 質量%至 35 質量%，再更佳係 5 質量%至 32 質量%。

【0073】本發明之膜從提升本發明之膜的辨識性及品質的觀點而言，上述聚醯胺醯亞胺樹脂之外，亦可添加具有光吸收機能之添加劑。具有光吸收機能之添加劑可舉例

如紫外線吸收劑、發藍劑等。具有光吸收機能之添加劑，較佳係選自由紫外線吸收劑及發藍劑所構成之群容易提升本發明之膜的辨識性及品質，故較佳。本發明之膜係亦可含有具光吸收機能之 1 種類的添加劑，亦可含有具光吸收機能之 2 種以上的添加劑。在此，在含有以往之聚醯胺醯亞胺樹脂的膜中，添加紫外線吸收劑及發藍劑等具有光吸收機能的添加劑時，此等之添加劑係耐熱性低，故在含有聚醯胺醯亞胺樹脂之膜在高溫條件下加熱之步驟中產生分解等，有使膜之品質惡化之問題。因此，例如在與含有聚醯胺醯亞胺樹脂之層為另外之層添加此等之添加劑，必須為與聚醯胺醯亞胺膜貼合等之對應。例如，使用本發明之樹脂組成物或含有以本發明之製造方法獲得的聚醯胺醯亞胺樹脂之組成物而製造膜時，可預先提高樹脂組成物中所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂的醯亞胺化率。因此，即使以比較低溫之加熱條件製造膜時，可提高醯亞胺化率，並可達成充分高之表面硬度。因此，即使與含有聚醯胺醯亞胺樹脂之層為相同之層添加具有光吸收機能之添加劑時，可抑制此等添加劑之分解等，抑制膜品質之降低。

【0074】紫外線吸收劑係可從在樹脂材料之領域通常使用來作為紫外線吸收劑者適當選擇而使用。紫外線吸收劑亦可含有吸收 400nm 以下之波長的光之化合物。紫外線吸收劑可舉例如選自由二苯甲酮系化合物、水楊酸酯系化合物、苯并三唑系化合物、及三吡系化合物所構成之群中的至少 1 種之化合物。本發明之膜含有紫外線吸收劑時，

由於抑制聚醯胺醯亞胺樹脂之劣化，可提高膜之辨識性。又，本說明書中、所謂「系化合物」係指賦予該「系化合物」之化合物的衍生物。例如，所謂「二苯甲酮系化合物」係指具有作為母體骨架之二苯甲酮、與鍵結於二苯甲酮之取代基的化合物。

【0075】本發明之膜含有紫外線吸收劑時，紫外線吸收劑之添加量係可依使用之紫外線吸收劑的種類而適當選擇，標準基於膜之全質量，較佳係 1 質量%以上，更佳係 2 質量%以上，再更佳係 3 質量%以上，較佳係 10 質量%以下，更佳係 8 質量%以下，再更佳係 6 質量%以下。適宜的添加量係因使用之紫外線吸收劑而異，但，以 400nm 之光線穿透率成為 20 至 60%左右的方式調節添加量，容易提高本發明之膜的耐光性，以及容易獲得透明性高的膜，故較佳。

【0076】發藍劑係因在樹脂材料之領域通常使用作為發藍劑，故可適當選擇而使用。發藍劑係可見光領域之中，例如，為吸收橙色至黃色等波長領域的光，且調整色相之添加劑(染料、顏料)，例如群青、紺青、鈷藍等無機系之染料、顏料，可舉例如酞菁系發藍劑、縮合多環系發藍劑等有機系染料或顏料等。發藍劑係無特別限定，但從耐熱性、耐光性、溶解性之觀點而言，以縮合多環系發藍劑為較佳，以蒽醌系發藍劑為更佳。從耐熱性之觀點而言，發藍劑較佳係具有 200℃ 以上之熱分解溫度。縮合多環系發藍劑係可舉例如蒽醌系發藍劑、靛藍系發藍劑、酞菁系發

藍劑。

【0077】本發明之膜含有發藍劑時，發藍劑之添加量係可依使用之發藍劑種類而適當選擇，但標準基於膜之全質量，較佳係 0.01 質量%以上、更佳係 0.02 質量%以上、再更佳係 0.03 質量%以上，較佳係 1.0 質量%以下，更佳係 0.5 質量%以下、再更佳係 0.2 質量%以下。

【0078】本發明之膜係除了聚醯胺醯亞胺樹脂之外，可進一步含有無機粒子等無機材料。無機材料係可舉例如氧化鈦粒子、氧化鋁粒子、氧化鋯粒子、二氧化矽粒子等無機粒子、及正矽酸四乙酯等 4 級烷氧基矽烷等矽化合物等。從聚醯胺醯亞胺清漆的安定性之觀點而言，無機材料較佳係無機粒子，特佳係二氧化矽粒子。無機粒子彼此間係可藉由具有矽氧烷結合之分子結合。

【0079】無機粒子之平均一次粒徑係從膜之透明性、機械物性、及抑制無機粒子的凝集之觀點而言，較佳係 10 至 100nm，更佳係 20 至 80nm。本發明中，平均一次粒徑係以穿透型電子顯微鏡(TEM)測定一定方向徑之 10 點，可藉由算出其等之平均值來決定。

【0080】本發明之膜含有無機材料時，膜中之無機材料的含量基於膜之全質量，較佳係 0 至 90 質量%，更佳係 0 至 60 質量%，再更佳係 0 至 40 質量%。無機材料之含量為上述範圍內時，有容易使膜之透明性及機械物性兼具之傾向。

【0081】本發明之膜係可含有其他之添加劑。其他之

添加劑係可舉例如抗氧化劑、離型劑、安定劑、難燃劑、pH 調整劑、二氧化矽分散劑、滑劑、增黏劑及調平劑等。本發明之膜含有其他之添加劑時，其他之添加劑的含量基於本發明之膜的質量，較佳係 0 質量%以上 20 質量%以下，更佳係 0 質量%以上 10 質量%以下。

【0082】

(層構成)

本發明之膜的層構成係無特別限定，可為單層，亦可為 2 層以上之多層。本發明之膜更含有具光吸收機能之添加劑等添加劑時，從影像顯示裝置之薄膜化、經濟性之觀點而言，較佳係在 1 個層含有該添加劑及聚醯胺醯亞胺樹脂。此時，本發明之膜為含有該添加劑與聚醯胺醯亞胺樹脂之單層，或，至少含有具有該添加劑與聚醯胺醯亞胺樹脂之層的積層體為更佳。從耐衝擊特性之觀點而言，本發明之膜較佳係具有至少含有含聚醯胺醯亞胺樹脂之層的 2 層以上之多層構造。本發明之膜更含有具光吸收機能之添加劑等添加劑時，可為至少具有含有該添加劑與聚醯胺醯亞胺樹脂之層的積層體，或，至少具有含有該添加劑之層及含有聚醯胺醯亞胺樹脂之層的積層體。

【0083】本發明之膜係可為在上述層更積層 1 個以上之機能層的聚醯胺醯亞胺積層體。機能層可舉例如硬塗層、紫外線吸收層、黏著層、折射率調整層、底漆層等具有各種機能的層。本發明之膜係亦可具備單數或複數之機能層。又，1 個機能層亦可具有複數之機能。例如，在含

有聚醯胺醯亞胺樹脂之膜形成上述機能層，而獲得多層構成之膜。

【0084】本發明亦提供一種樹脂組成物，係至少包含：具有源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及源自四羧酸二酐構成單元，且藉由 2 維 NMR 測定而具有 60%以上之醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂 B、及溶劑。又，含有上述聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之本發明的膜，例如使用至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂 B 及溶劑之本發明的樹脂組成物而製造。

【0085】本發明之樹脂組成物係包含藉由 2 維 NMR 測定而具有 60%以上之醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂 B。本發明之樹脂組成物係用以製造含有聚醯胺醯亞胺樹脂之膜所使用之組成物，如上述，因含有具高的醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂 B，故可充分提高最後所得之膜所含有的聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率，其結果，可獲得具有充分高的表面硬度之聚醯胺醯亞胺膜。樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率低於 60%時，有成為過度柔軟之一次構造的聚醯胺醯亞胺之傾向，故無法充分提高最後所得之聚醯胺醯亞胺膜的表面硬度。從表面硬度之觀點而言，聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之醯亞胺化率較佳係 80%以上，更佳係 90%以上，再更佳係 95%以上。該醯亞胺化率係愈高愈佳，其上限無特別限定，只要為 100%以下即可。

【0086】相對於聚醯胺醯亞胺樹脂 B 中之源自四羧酸

二酐構成單元之莫耳數的 2 倍之值，聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之醯亞胺化率係表示聚醯胺醯亞胺樹脂 B 中之醯亞胺鍵結的莫耳數之比例，本說明書中係藉由 2 維 NMR 測定。聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之醯亞胺化率係將在樹脂組成物(清漆)中加入不良溶劑而藉由再沈澱法析出並乾燥之聚醯胺醯亞胺樹脂 B，溶解於良溶劑之重水化溶劑而得之預定溶液作為測定試料，使用 2 維 NMR 而測定。

不良溶劑可舉例如醇系溶劑、水、飽和烴系溶劑及芳香族溶劑等，較佳係可舉例如醇系溶劑及水。醇系溶劑可舉例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-異丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、乙二醇、甘油等，較佳可舉例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇，更佳係可舉例如甲醇、乙醇。又，此等不良溶劑係可混合 2 種類以上。

良溶劑之重氫化溶劑可舉例如重氫化二甲基亞砜(DMSO-d6)。

醯亞胺化率係下述之式(9)所示。

【0087】

醯亞胺化率(%)=[1-(具有醯胺酸之重複單元的莫耳數)/(具有醯亞胺鍵結之重複單元的莫耳數)]×100 式(9)

【0088】聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺膜係將 ^1H -NMR 光譜上之源自具有醯胺酸的重複單元的訊號及源自具有醯亞胺鍵結之重複單元的訊號適當積分，藉此，可獲得莫耳數之比率，適用於上述式(9)，可獲得醯亞胺化率。在此，醯

胺酸係含有醯亞胺鍵結之前驅體的醯胺鍵結及羧基。

聚醯胺醯亞胺樹脂或聚醯胺醯亞胺膜，例如，係將 2 維 NMR 光譜上之源自具有醯胺酸之重複單元及具有醯亞胺鍵結之重複單元的訊號適當積分而得之值進行換算，藉此，可獲得醯亞胺化率。換算方法可舉例如適用以 ^1H -NMR 光譜得到之相對於醯亞胺化率的該值之相關式等。

【0089】為了精度佳地獲得醯亞胺化率，可適用以往已知或慣用之方法。如此之方法可舉例如提高訊號與雜訊的比率之 S/N 比，及將所得之 2 維 NMR 光譜精度佳地積分；為了精度佳地獲得醯亞胺化率，較佳係 S/N 比為 6 以上。用以提高 S/N 比之方法可舉例如提高試料濃度；增加積算次數；及，使用高感度之 NMR 測定裝置等。高感度之 NMR 測定裝置可舉例如具有更強之磁場的 NMR 裝置、及使用 CryoProbe 之 NMR 裝置。又，將 2 維 NMR 光譜精度佳地積分之方法可舉例如進行相位修正；及進行基線修正。進一步，源自於與具有醯胺酸之重複單元及具有醯亞胺鍵結之重複單元為另外之構造的 2 維 NMR 光譜上之訊號重疊時，藉由不含其訊號之強度而積分，可精度佳地獲得醯亞胺化率。

【0090】聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之藉由動態黏彈性測定 (DMA 測定) 中之 $\tan\delta$ 所算出的玻璃轉移溫度 T_g 較佳係未達 380°C ，更佳係 379°C 以下，再更佳係 378°C 以下，例如 370°C 以下。聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之玻璃轉移溫度 T_g 為上述之未達上限或上述之上限以下時，使用本發明之樹脂組

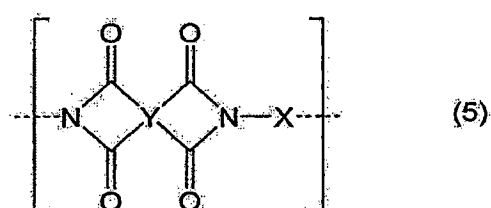
成物所得之膜中，容易顯現高的表面硬度，同時容易降低彈性率，容易提高柔軟性。玻璃轉移溫度 T_g 之下限係無特別限定，但通常係 300°C 以上。藉由動態黏彈性測定 (DMA 測定) 中之 $\tan\delta$ 算出玻璃轉移溫度之方法具體而言係可如實施例般進行。

【0091】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之重量平均分子量 (Mw) 係、較佳係 5,000 以上、更佳係 10,000 以上、再更佳係 50,000 以上、特佳係 70,000 以上，較佳係 800,000 以下、更佳係 600,000 以下、再更佳係 500,000 以下、特佳係 450,000 以下。聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之重量平均分子量 (Mw) 為上述之下限以上時，使用本發明之樹脂組成物所得之膜的耐彎曲性容易提高。聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之重量平均分子量 (Mw) 為上述之上限以下時，由於聚醯胺醯亞胺樹脂之對於溶劑之溶解性提升，可抑制本發明之樹脂組成物之黏度為低，膜的製造為容易。又，由於膜之延伸為容易，故加工性良好。重量平均分子量 (Mw)，例如，可進行 GPC 測定，藉由標準聚苯乙烯換算而求得，具體而言可依據實施例記載的方法求得。

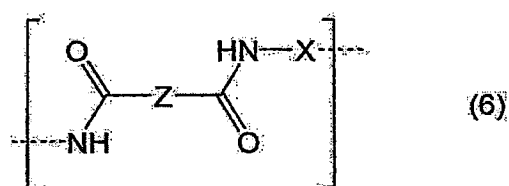
【0092】本發明的樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係具有源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及源自四羧酸二酐構成單元。有關二胺、二羧酸及四羧酸二酐之具體例及較佳態樣，與關於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之上述記載同樣地適用。本發明的樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 亦與聚醯胺醯亞胺樹脂 A 同樣，亦可

更具有源自三羧酸之構成單元。三羧酸係關於聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之上述記載同樣地適用。

【0093】本發明之較佳的一實施態樣中，本發明的樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係二羧酸(醯氯等二羧酸類似物)、二胺及四羧酸(醯氯、四羧酸二酐等四羧酸類似物)，與視情況而進一步與三羧酸(醯氯化合物、三羧酸酐等三羧酸化合物類似物)之聚縮合生成物的縮合型高分子。此態樣中，聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係與聚醯胺醯亞胺樹脂 A 同樣地，具有式(5)所示之構成單元、及式(6)所示之構成單元。



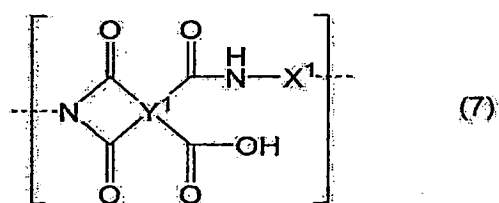
[式(5)中，X 及 Y 係與前述同意義。]



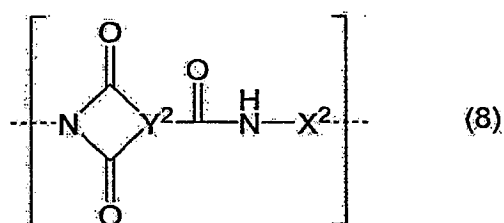
[式(6)中、X 及 Z 係與前述同意義。]

式(5)及式(6)中之 X、Y 及 Z 係分別與式(3)中之 X、式(4)中之 Y 及式(2)中之 Z 同意義，關於式(2)至式(4)中之 X、Y 及 Z 在上述所述之較佳的記載亦同樣適用於有關式(5)及式(6)中之 X、Y 及 Z。式(5)所示之構成單元通常係源自二胺及四羧酸之構成單元，式(6)所示之構成單元通常係源自二胺及二羧酸之構成單元。

【0094】本發明較佳的一實施態樣中，本發明之樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係可進一步具有式(7)所示之構成單元、及/或以下式(8)所示之構成單元。



[式(7)中， X^1 係表示 2 價之有機基， Y^1 係表示 4 價之有機基。]



[式(8)中， X^2 係表示 2 價之有機基， Y^2 係表示 3 價之有機基。]

【0095】式(7)中， Y^1 係分別獨立地為 4 價之有機基，較佳係有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。 Y^1 係例示式(4a)至式(4j)所示之基、以及 4 價之碳數 6 以下的鏈式烴基。聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係可具有 1 種之式(7)所示之構成單元，亦可具有 Y^1 及/或 X^1 中互異之 2 種以上的式(7)所示之構成單元。

【0096】式(8)中， Y^2 係分別獨立地為 3 價之有機基，較佳係有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。前述有機基較佳係碳數 4 至 40 之 3 價的有機基。烴基及被氟取代之烴基的碳數較佳係 1 至 8。又，前

述有機基之碳數較佳係 4 至 40。 Y^2 係可例示上述式(4a)至式(4j)所示之基的鍵結之任一者取代成氫原子之基、及 3 價之碳數 6 以下的鏈式烴基。聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係可具有 1 種之式(8)所示的構成單元，亦可具有 Y^2 及/或 X^2 中互異之 2 種以上的式(7)所示之構成單元。式中之 W^1 的例係與有關 Y^1 之記載中的 W^1 之例相同。

【0097】式(7)及式(8)中， X^1 及 X^2 係分別獨立地為 2 價之有機基，較佳係有機基中之氫原子可為烴基或被氟取代之烴基取代的有機基。前述有機基較佳係碳數 4 至 40 之 2 價的有機基。烴基及可被氟取代之烴基的碳數較佳係 1 至 8。又，前述有機基之碳數較佳係 4 至 40。 X^1 及 X^2 係可例示式(3a)至式(3i)所示之基；式(3a)至式(3i)所示之基中的氫原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代之基；以及，碳數 6 以下之鏈式烴基。

【0098】本發明較佳的一實施態樣中，本發明之樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係由式(5)及式(6)所示之構成單元、以及視需要之式(7)及/或式(8)所示之構成單元所構成。此態樣中，從容易提高膜之柔軟性及表面硬度的觀點而言，聚醯胺醯亞胺樹脂 B 所含有之式(5)及式(6)所示之構成單元的量，基於式(5)及式(6)、以及視需要之式(7)及式(8)所示的全構成單元，較佳係 80%以上，更佳係 90%以上，再更佳係 95%以上。又，上述聚醯胺醯亞胺樹脂 B 所含有之式(5)及式(6)所示的構成單元之量的上限，基於式(5)及式(6)、以及、視需要之式(7)及式(8)所示的全

構成單元，通常為 100%以下。又，上述比例係可使用例如 2 維 NMR 測定，或亦可從原料之裝填比算出。

【0099】本發明之樹脂組成物所含有的聚醯胺醯亞胺樹脂 B 亦與聚醯胺醯亞胺樹脂 A 同樣地含有鹵素原子為較佳，含有氟原子為更佳。含氟取代基之具體例可舉例如氟基及三氟甲基。藉由聚醯胺醯亞胺樹脂 B 含有鹵素原子，容易降低使用本發明之樹脂組成物所得之膜的黃色度(YI 值)，進一步容易兼備高的柔軟性及耐彎曲性。從膜之黃色度的降低(透明性之提升)、吸水率之降低、及耐彎曲性之觀點而言，鹵素原子較佳係氟原子。從上述觀點而言，聚醯胺醯亞胺樹脂 B 較佳係至少具有源自含氟原子之二胺及/或含氟原子之四羧酸二酐之構成單元。

【0100】聚醯胺醯亞胺樹脂 B 中之鹵素原子的含量，從黃色度之降低(透明性之提升)、吸水率之降低、及膜之變形抑制的觀點而言，基於本發明之樹脂組成物所含有的聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之質量，較佳係 1 至 40 質量%，更佳係 3 至 35 質量%，再更佳係 5 至 32 質量%。

【0101】本發明的樹脂組成物所含有之溶劑係只要為可溶解聚醯胺醯亞胺樹脂 B 即可，並無特別限定。如此之溶劑可舉例如 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑； γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯系溶劑；二甲基砜、二甲基亞砜、環丁砜等含硫系溶劑；碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯系溶劑；及其等之組合(混合溶劑)。此等之溶劑中，以醯胺系溶劑或內酯系溶劑為較佳，

以含有二甲基乙醯胺之溶劑為更佳。又，聚醯胺醯亞胺清漆中係亦可含有水、醇系溶劑、酮系溶劑、非環狀酯系溶劑、醚系溶劑等。本發明之樹脂組成物係進一步可含有上述所述之本發明的膜可含有之添加劑。

【0102】其次，說明有關本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A、及、本發明之樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂的本發明樹脂組成物 B 之製造方法。聚醯胺醯亞胺樹脂 A 及 B 係例如以上述所述之以二羧酸、二胺及四羧酸作為主原料，可將此等視需要進一步與上述所述之三羧酸一起共聚合(聚縮合)而製造。

【0103】本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 及本發明之樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之製造方法係只要可獲得具有上述特性之聚醯胺醯亞胺樹脂，並無特別限定，但例如可藉由至少包含如下之步驟而製造：

(1) 將二胺、二羧酸、及四羧酸二酐在溶劑中共聚合，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之步驟、及、

(2) 在至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之溶液中，添加脫水劑及第三級胺，在 70 至 120℃ 之溫度加熱之步驟。

【0104】本發明係又，亦提供一種聚醯胺醯亞胺樹脂之製造方法，係至少包含：

(1) 將二胺、二羧酸、及四羧酸二酐在溶劑中共聚合，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之步驟；及

(2) 在至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之溶液中，添加脫水劑及第三級胺，在 70 至 120℃ 之溫度加熱之步驟；

以開始步驟(1)時之溶劑中之水分量作為 $w(\text{ppm})$ ，以步驟(2)中之加熱時間作為 $t(\text{分})$ 時， w 及 t 滿足如下之式。

$$1/t(w+167) < 5.6$$

【0105】藉由本發明之製造方法所得之聚醯胺醯亞胺樹脂係例如可為聚醯胺醯亞胺樹脂 A 或聚醯胺醯亞胺樹脂 B，有關聚醯胺醯亞胺樹脂 A 及聚醯胺醯亞胺樹脂 B，上述所述之記載同樣地適用。又，藉由本發明之製造方法而獲得本發明之樹脂組成物，亦可使用該樹脂組成物而製造本發明之膜。

此態樣中，藉由本發明之製造方法所得之聚醯胺醯亞胺樹脂、與本發明之樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係相同之樹脂。又，本發明之樹脂組成物所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 B、與本發明之膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係可為醯亞胺化率及樹脂之構成單元等中相同之樹脂，亦可為醯亞胺化率中互異之樹脂。

【0106】上述步驟(1)中，使二胺、二羧酸、及四羧酸二酐在溶劑中共聚合，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體。進行共聚合時之反應溫度係無特別限定，但例如為 50 至 350℃。反應時間亦無特別限定，但例如為約 30 分鐘至 10 小時。依需要，可在惰性環境或減壓之條件下進行反應。在步驟(1)使用之溶劑可舉例如上述所述之本發明的樹脂組成物所含有之溶劑。

【0107】步驟(1)中，可使用醯亞胺化觸媒。醯亞胺化

觸媒可舉例如三丙基胺、二丁基丙基胺、乙基二丁基胺等脂肪族胺；N-乙基六氫吡啶、N-丙基六氫吡啶、N-丁基吡咯啶、N-丁基六氫吡啶、及 N-丙基六氫氮呋等脂環式胺(單環式)；偶氮雙環[2.2.1]庚烷、偶氮雙環[3.2.1]辛烷、偶氮雙環[2.2.2]辛烷、及偶氮雙環[3.2.2]壬烷等脂環式胺(多環式)；以及吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、3,4-環戊并吡啶、5,6,7,8-四氫異喹啉、及異喹啉等芳香族胺。

【0108】其次，步驟(2)中，在至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之溶液中，添加脫水劑及第三級胺，以 70 至 120℃ 之溫度進行加熱。此步驟中，進行聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之醯亞胺化。該步驟之加熱時間係可依照反應規模或使用之試藥等之種類及量而適當選擇，但通常係 1 至 48 小時。從容易獲得最後降低黃色度，具有高的表面硬度之聚醯胺醯亞胺膜的觀點而言，該步驟中，聚醯胺醯亞胺樹脂組成物中所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率較佳係 60%以上，更佳係 80%以上，再更佳係 95%以上為止可進行步驟(2)。

【0109】在步驟(2)使用之脫水劑係可使在伴隨脫水之聚縮合反應之二胺、二羧酸、及四羧酸二酐在溶劑中促進共聚合之物質。脫水劑可舉例如乙酸酐或丙酸酐、異酪酸酐、三甲基乙酸酐、酪酸酐、異吉草酸酐等。脫水劑較佳係選自由乙酸酐及丙酸酐所構成之群，以乙酸酐為更佳。

【0110】在步驟(2)使用之第三級胺係作用為醯亞胺化觸媒之物質。第三級胺之例可舉例如前述之芳香族胺或脂肪族胺等。第三級胺較佳係選自由三乙胺、三丙胺、N-乙基六氫吡啶、N-丙基六氫吡啶、吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、二甲基吡啶及異喹啉所構成之群。

【0111】本發明之製造方法中，以開始步驟(1)時之溶劑中的水分量作為 $w(\text{ppm})$ ，以步驟(2)中之加熱時間作為 $t(\text{分})$ 時， w 及 t 滿足如下之式。

$$1/t(w+167) < 5.6$$

【0112】 $1/t(w+167)$ 較佳係 5.0 以下，更佳係 4.0 以下，再更佳係 3.0 以下。用以製造聚醯胺醯亞胺樹脂之二胺、二羧酸、及四羧酸二酐在溶劑中之共聚合，係伴隨脫水之聚縮合反應。因此，減少存在於反應系中之水的量，調整加熱時間，藉此，可有效率地進行聚縮合反應(特別是醯亞胺化反應)，其結果，可提高所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中之醯亞胺化率。因此，藉由本發明之上述製造方法，可製造具有比以往更高之醯亞胺化率的聚醯胺醯亞胺樹脂。又，以往所知之製造方法中，難以充分提高聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率。因此，使用含有具有比較低的醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂的聚醯胺醯亞胺清漆而製作膜，實施將此膜在高溫條件下加熱而進行醯亞胺化之步驟。但，如上述所述，以膜之狀態進行加熱，提高醯亞胺化率時，無法達成充分高的醯亞胺化率，而無法獲得充分之表面硬

度，又，藉由加熱條件而產生聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率之變異，有醯亞胺化率不安定等之問題。若依據本發明之製造方法，在加工成膜之前的合成段階容易充分提高聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率，可解決如上述之問題。

【0113】本發明之製造方法係只要至少含有步驟(1)及步驟(2)，無特別限定。以本發明之製造方法製造所得之含有聚醯胺醯亞胺樹脂的樹脂組成物之方法，例如，於含有步驟(1)及步驟(2)所得之聚醯胺醯亞胺樹脂的混合液中，進一步添加溶劑及依需要之添加劑，並攪拌，藉此，可製造至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂及溶劑之樹脂組成物(以下中，稱為「聚醯胺醯亞胺清漆」)，含有在步驟(1)及步驟(2)得到之聚醯胺醯亞胺樹脂之混合液中加入不良溶劑，藉由再沈澱法使聚醯胺醯亞胺樹脂析出，並乾燥，取出為沈澱物，將經取出之聚醯胺醯亞胺樹脂沈澱物溶解於溶劑，亦可獲得至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂及溶劑之樹脂組成物。

【0114】本發明之膜係例如可藉由至少含有如下步驟之製造方法製造：

(1) 如上述方式而得到之聚醯胺醯亞胺樹脂組成物塗布於支撐體之步驟；以及，

(2-1)將該組成物之塗膜在乾燥後從支持體剝離之步驟；或，

(2-2)將該組成物之塗膜在乾燥後從支持體剝離之步驟；及，將剝離後之膜進行加熱之步驟。

如此，本發明之膜係使如上述方式而得之聚醯胺醯亞胺樹脂組成物之塗膜乾燥而成者。

【0115】例如，可藉由公知之滾筒至滾筒或批式方式，在樹脂基材、SUS輸送帶、或玻璃基材等支撐體上塗佈聚醯胺醯亞胺清漆而形成聚醯胺醯亞胺清漆之塗膜。支撐體之例可舉例如PET膜、PEN膜、聚醯亞胺膜、及聚醯胺醯亞胺膜等。其中，從耐熱性優異之觀點而言，以PET膜、PEN膜、聚醯亞胺膜、及其他之聚醯胺醯亞胺膜為較佳。從與本發明之膜的密著性及成本之觀點而言，以PET膜為更佳。

【0116】其次，步驟(2-1)或步驟(2-2)中，使聚醯胺醯亞胺清漆之塗膜乾燥，乾燥後從支撐體剝離。塗膜之乾燥較佳係可在50至240℃，更佳係可在200至240℃之溫度進行。依需要，在惰性環境或減壓之條件下進行塗膜之乾燥。乾燥後將塗膜從支持體剝離，藉此，可獲得本發明之膜。又，如步驟(2-2)記載，例如就更提高本發明之膜的表面硬度(鉛筆硬度)之目的，可進行將剝離後之膜進一步加熱之步驟。該加熱溫度較佳係240℃以下。

【0117】如上述方式所製造之膜的至少一表面，可進行施予表面處理之表面處理步驟。表面處理可舉例如UV臭氧處理、電漿處理、及電暈放電處理。

【0118】本發明之膜含有具光吸收機能之添加劑等添加劑之本發明較佳的一實施態樣中，本發明之膜在相同之層中含有聚醯胺醯亞胺樹脂及該添加劑時，如此之層係可

藉由使用在至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂及溶劑之組成物(聚醯胺醯亞胺清漆)中進一步添加該添加劑而得之聚醯胺醯亞胺清漆，與上述同樣方式而製造。在 1 個層中含有具光吸收機能之添加劑等添加劑及聚醯胺醯亞胺樹脂之本發明的較佳之一實施態樣中，較佳係至少使用具有 200℃ 以上之熱分解溫度的添加劑。

【0119】本發明之膜係可進一步具備機能層。機能層可舉例如硬塗層、紫外線吸收層、黏著層、折射率調整層、底漆層等具有各種機能之層。本發明之膜係可具備單數或複數之機能層。又，1 個機能層可具有複數之機能。

【0120】硬塗層較佳係配置膜之辨識側表面。硬塗層可為單層構造，亦可為多層構造。硬塗層係含有硬塗層樹脂而成，硬塗層樹脂可舉例如丙烯酸系樹脂、環氧系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、氯甲苯系樹脂、乙烯基系樹脂或聚矽氧系樹脂或此等之混合樹脂等的紫外線硬化型、電子線硬化型、或熱硬化型之樹脂。特別地，硬塗層係從表面硬度等機械物性及工業上的觀點而言，以含有丙烯酸系樹脂而成者為較佳。又，本發明較佳的一實施態樣中，由於本發明之膜具有高的表面硬度，故即使不具備硬塗層，使用在影像顯示裝置等亦具有充分的表面硬度。因此，本發明之膜進一步具有硬塗層時，亦可更進一步提高膜之表面硬度。

【0121】紫外線吸收層係由如下所構成：具有紫外線吸收機能的層，例如選自由紫外線硬化型之透明樹脂、電子線硬化型之透明樹脂、及熱硬化型之透明樹脂之主材、

及分散於此主材脂紫外線吸收劑。藉由設置紫外線吸收層作為機能層，可容易地抑制光照射所致之黃色度的變化。

【0122】黏著層係具有黏著性機能之層，具有使本發明之膜接著於其他構件之機能。黏著層之形成材料可使用通常所知者。可使用例如熱硬化性樹脂組成物或光硬化性樹脂組成物。

【0123】黏著層係可由含有具聚合性官能基之成分之樹脂組成物所構成。此時，將膜密著於其他構件之後，進一步使構成黏著層之樹脂組成物聚合，藉此，可實現強固的接著。本發明之膜與黏著層之接著強度係可為 0.1N/cm 以上，或 0.5N/cm 以上。

【0124】黏著層亦可含有熱硬化性樹脂組成物或光硬化性樹脂組成物作為材料。此時，以事後供給能量，可使樹脂組成物高分子化並硬化。

【0125】黏著層係被稱為感壓型接著劑(Pressure Sensitive Adhesive、PSA)，可為由藉押壓貼黏於對象物之接著劑所構成之層。感壓型接著劑係可為「在常溫具有黏著性，以輕的壓力接著於被黏材之物質」(JIS K6800)之黏著劑，亦可為「將特定成分內含於保護被膜(微膠囊)，藉由適當的手段(壓力、熱等)破壞被膜為止能保持安定性之接著劑」(JIS K6800)之膠囊型接著劑。

【0126】色相調整層係具有色相調整機能之層，可將本發明之膜調整成目的之色相的層。色相調整層係例如含有樹脂及著色劑之層。此著色劑係可舉例如氧化鈦、氧化

鋅、氧化鐵紅、氧化鈦系燒成顏料、群青、鋁酸鈷、及碳黑等無機顏料；偶氮系化合物、喹吡啶酮系化合物、蔥醌系化合物、芑系化合物、異吲哚啉酮系化合物、酞菁系化合物、喹啉黃系化合物、還原(threne)系化合物、及二酮吡咯並吡咯系化合物等有機顏料；硫酸鋇、及碳酸鈣等體質顏料；以及鹼性染料、酸性染料、及媒染染料等染料。

【0127】折射率調整層係具有折射率調整機能之層，具有與包含本發明之膜中的聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之層為相異的折射率，且為可對本發明之膜賦予預定的折射率之層。折射率調整層係例如可為含有適當選擇出之樹脂、及視情形更含有顏料之樹脂層，亦可為金屬之薄膜。

【0128】調整折射率之顏料係可舉例如氧化矽、氧化鋁、氧化銻、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯及氧化鉭。顏料之平均一次粒徑可為 $0.1\mu\text{m}$ 以下。藉由使顏料之平均一次粒徑設為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，可防止穿透折射率調整層之光的亂反射，防止透明度之降低。

【0129】使用於折射率調整層之金屬係可舉例如氧化鈦、氧化鉭、氧化鋯、氧化鋅、氧化錫、氧化矽、氧化銮、氧氮化鈦、氮化鈦、氧氮化矽、氮化矽等金屬氧化物或金屬氮化物。

【0130】本發明之膜係可用來作為例如影像顯示裝置之前面板，特別可撓性顯示器之前面板(視窗膜)之光學膜。本發明之膜係可於影像顯示裝置，特別是可撓性顯示器之辨識側表面配置作為前面板。此前面板係具有保護可

撓性顯示器內之影像顯示元件的機能。

【0131】影像顯示裝置可舉例如電視、智慧型手機、行動電話、導航器、桌上型 PC、行動遊戲機、電子紙、指示器、揭示板、手錶、及智慧型手錶等穿戴裝置等。可撓性顯示器可舉例如具有可撓性特性之如上述影像顯示裝置。

[實施例]

【0132】以下，依據實施例更詳細說明本發明。例中之「%」及「部」係只要無特別記載，意指質量%及質量份。首先，說明有關評價方法。

【0133】

<重量平均分子量(Mw)之測定>

聚醯胺醯亞胺樹脂之重量平均分子量(Mw)係藉由凝膠浸透色層分析(GPC)測定，依據標準聚苯乙烯換算而求出。具體的測定條件係如以下。

(1) 前處理方法

於所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中加入 DMF 溶離液(10mM 溴化鋰溶液)成為濃度 2mg/mL，一邊以 80℃ 攪拌 30 分鐘一邊加熱，冷卻後，使用網目 0.45 μ m 之過濾膜進行過濾所得之溶液作為測定溶液。

(2) 測定條件

管柱：TSKgel SuperAWM-H $\times$ 2+SuperAW2500 $\times$ 1

(6.0mm I.D. $\times$ 150mm $\times$ 3 根)(任一者均為 Tosoh(股)製)

溶離液：DMF(添加 10mM 之溴化鋰)

流量：1.0mL/min.

檢測器：RI 檢測器

管柱溫度：40℃

注入量：100μL

分子量標準：標準聚苯乙烯

【0134】

<玻璃轉移溫度(Tg)之測定>

使用 TA Instrument 公司製 DMA Q800，在如下之試料及條件下進行測定，獲得損失彈性率與保存彈性率之值的比之 $\tan\delta$ 曲線。從 $\tan\delta$ 曲線之峰的最頂點，算出聚醯胺醯亞胺樹脂之 Tg。

試料(膜)：長度 5-15mm、寬度 5mm

實驗模式：DMA Multi-Frequency-Strain

實驗模式詳細條件：

(1) Clamp：Tension：Film

(2) Amplitude：5μm

(3) Frequency：10Hz(在全溫度區間無變動)

(4) Preload Force：0.01N

(5) Force Track：125N

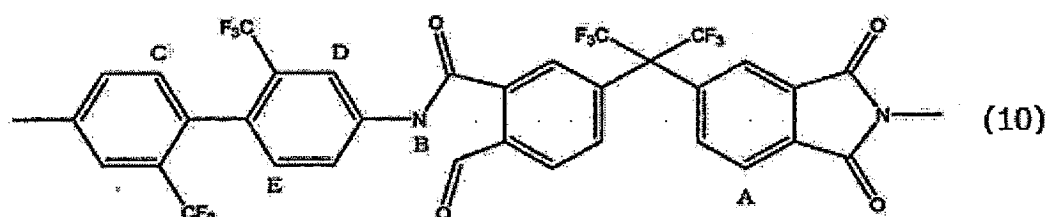
溫度條件：(1)昇溫範圍：常溫至 400℃、(2)昇溫速度：5℃/分鐘

主要收集數據：(1)保存彈性率(Storage modulus、E')、(2)損失彈性率(Loss modulus、E'')、(3) $\tan\delta(E''/E')$

【0135】

<醯亞胺化率之測定>

在實施例及比較例所使用之聚醯亞胺樹脂及聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率係藉由 NMR 測定，使用源自式 (10) 所示之部分構造的訊號而算出。從測定條件及所得之結果算出醯亞胺化率之方法係如下。



(測定試料之調製方法)

聚醯胺醯亞胺樹脂 B：

使在至少含有溶劑之樹脂組成物(清漆)加入大過剩量之甲醇藉由再沈澱法析出並乾燥而得之樹脂，溶解於重氫化二甲基亞砷(DMSO-d6)而成為 2 質量%溶液者作為測定試料。

聚醯胺醯亞胺樹脂 A：

將含有樹脂之膜溶解於重氫化二甲基亞砷(DMSO-d6)而成為 2 質量%溶液者作為測定試料。

(NMR 之測定條件)

測定裝置：Bruker 公司製 600MHzNMR 裝置

AVANCE600

試料溫度：303K

測定手法：¹H-NMR，HSQC

(聚醯亞胺樹脂的醯亞胺化率之算出方法)

以含有聚醯亞胺樹脂之溶液作為測定試料所得之¹H-NMR 光譜中，源自式(10)中之質子(A)的訊號之積分值作為 Int_A，以源自質子(B)之訊號的積分值作為 Int_B。從此等之值，藉由以下之式(NMR-1)求出醯亞胺化率(%)。

$$\text{醯亞胺化率 (\%)} = 100 \times (1 - \text{Int}_B / \text{Int}_A) \quad (\text{NMR-1})$$

(聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率的算出方法)

以含有聚醯亞胺樹脂之溶液作為測定試料所得之HSQC 光譜中，以源自式(10XXX)中之質子(C)的訊號之積分值作為 Int_C，以源自質子(D)及質子(E)之訊號的積分值之平均值作為 Int_{DE}。從此等之值，藉由以下之式(NMR-2)求出 β 值。

$$\beta = \text{Int}_{DE} / \text{Int}_C \quad (\text{NMR-2})$$

其次，有關複數之聚醯亞胺樹脂，求出以式(NMR-2)所得之 β 值及以式(NMR-1)所得之醯亞胺化率(%)，從此結果獲得以下之相關式(NMR-3)。

$$\text{醯亞胺化率 (\%)} = -115.9 \times \beta + 100 \quad (\text{NMR-3})$$

繼而，以含有聚醯胺醯亞胺樹脂之溶液作為測定試料所得之 HSQC 光譜中，與上述同樣方式藉由式(NMR-2)求出 β 值。藉由將此 β 值代入於上述之相關式(NMR-3)，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂之醯亞胺化率(%)。

【 0136】

<全光線穿透率(Tt)之測定>

所得之聚醯胺醯亞胺膜之全光線穿透率 T_t 係依據 JIS K7105:1981, 藉由 Suga 試驗機(股)製之全自動直讀 Haze Computer HGM-2DP 測定。

【0137】

<黃色度(YI 值)之測定>

所得之聚醯胺醯亞胺膜之黃色度(Yellow Index: YI 值)係依據 JIS K7373:2006, 使用日本分光(股)製之紫外可見光近紅外分光光度計 V-670 測定。以無試樣之狀態進行背景測定後, 將試樣安放於試樣盛盤, 對於 300 至 800nm 之光的穿透率進行測定, 求出 3 刺激值(X、Y、Z)。YI 值係依據下述之式而算出。

$$YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

【0138】

<表面硬度之測定>

所得之聚醯胺醯亞胺膜之表面硬度係依據 JIS K5600-5-4:1999, 測定試樣表面之鉛筆硬度。荷重 100g、掃描速度 60mm/分鐘之條件進行測定, 在光量 4000 勒克司之照度條件下進行, 進行有無傷痕之評價, 決定鉛筆硬度。

【0139】

<彈性率之測定>

所得之聚醯胺醯亞胺膜之彈性率係使用島津製作所股份有限公司製 Autograph AG-IS 而測定。以切出成 10mm

寬度之膜作為試驗片，以夾具間距離 500mm、拉伸速度 20mm/min 之條件測定 S-S 曲線，從其斜率算出彈性率。

【0140】

<耐彎曲性之測定>

所得之聚醯胺醯亞胺膜的耐彎曲性係使用東洋精機製作所股份公司製 MIT 耐折疲勞試驗機(型式 0530)測定來回彎曲次數。以切出成厚度 50 μ m、10mm 寬度之膜作為試驗片，以 R=1mm、135°、加重 0.75kgf、速度 175cpm 之條件測定膜破裂為止之來回彎曲次數。

【0141】

[實施例 1]

氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)693.8g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)28.90g(65.05mmol)及 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA)9.57g(32.52mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將對酞醯氯(TPC)13.21g(63.10mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入吡啶 4.99g(63.10mmol)及乙酸酐 21.91g(214.66mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 3 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲

醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量 % 之方式加入 DMAc，製作聚醯胺醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯胺醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0142】

[實施例 2]

除變更將實施例 1 之 DMAc 之水分量調整為 100ppm 者，將 70℃ 昇溫後之加熱時間變更成 1 小時而得到聚醯胺醯亞胺樹脂以外，其餘係與實施例 1 同樣方式，得到聚醯胺醯亞胺膜。

【0143】

[實施例 3]

在氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水分量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 657.63g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA) 21.67g(48.79mmol)及 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA)

4.78g(16.26mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將對酞醯氯(TPC) 19.81g(97.57mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入吡啶 7.49g(94.65mmol)及乙酸酐 14.61g(143.11mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 5 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量 %之方式加入 DMAc，製作聚醯胺醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯胺醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0144】

[實施例 4]

在氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水分量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 673.93g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)28.90g

(65.05mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將對酞醯氯(TPC) 19.81g(97.57mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入吡啶 7.49g(94.65mmol)及乙酸酐 14.61g (143.11mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 5 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量 %之方式加入 DMAc，製作聚醯胺醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯胺醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 230℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0145】

[實施例 5]

在氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水分量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 734.10g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)28.90g

(65.05mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將 4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)(OBBC)28.80g(97.57mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入吡啶 7.49g (94.65mmol)及乙酸酐 14.61g(143.11mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 5 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量 %之方式加入 DMAc，製作聚醯胺醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯胺醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0146】

[實施例 6]

在氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水分量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)734.10g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)

28.90g(65.05mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將 4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)(OBBC)28.80g(97.57mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入吡啶 7.49g(94.65mmol)及乙酸酐 26.56g(260.2mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 5 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量 % 之方式加入 DMAc，製作聚醯胺醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯胺醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【 0147 】

[實施例 7]

在氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水分量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 667.75g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於

燒瓶中添加對酞醯氯(TPC)4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)21.67g(48.79mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將 4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)(OBBC) 9.60g(32.52mmol)及對酞醯氯(TPC) 16.51g(81.31mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入吡啶 8.73g(110.42mmol)及乙酸酐 26.56g(260.2mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 5 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量 % 之方式加入 DMAc，製作聚醯胺醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯胺醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0148】

[比較例 1]

在實施例 1 中將 70℃ 昇溫後之攪拌時間變更為 1 小時而獲得聚醯胺醯亞胺樹脂以外，其餘係與實施例 1 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺膜。

【 0149】

[比較例 2]

在實施例 3 中將 70℃ 昇溫後之攪拌時間變更為 1 小時而獲得聚醯胺醯亞胺樹脂以外，其餘係與實施例 3 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺膜。

【 0150】

[比較例 3]

在氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水分量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 831.46g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)72.24g(162.62mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將吡啶 6.43g(81.31mmol)及乙酸酐 36.52g(357.77mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 1 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量%之方式加入 DMAc，製作聚醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯亞胺清漆，

以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯亞胺膜。

【0151】

[比較例 4]

在氮環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及調整水分量至 500ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 733.51g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)28.90g(65.05mmol)及 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA)28.71g(97.57mmol)，在室溫攪拌 3 小時。其後，將吡啶 6.43g(81.31mmol)及乙酸酐 36.52g(357.77mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 1 小時獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫，在大量甲醇中投入呈絲狀，取出經析出之沈澱物，浸漬在甲醇中 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯亞胺樹脂。

在所得之聚醯亞胺樹脂中以使濃度成為 15 質量%之方式加入 DMAc，製作聚醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分鐘，製得獨

立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯亞胺膜。

【0152】

[比較例 5]

在實施例 1 中將 DMAc 之水分量變更為 1000ppm 而獲得聚醯胺醯亞胺樹脂以外，其餘係與實施例 1 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺膜。

【0153】

[比較例 6]

在實施例 1 中將 DMAc 之水分量變更為 1700ppm，並將 70℃ 昇溫後之攪拌時間變更為 5 小時而獲得聚醯胺醯亞胺樹脂以外，其餘係與實施例 1 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺膜。

【0154】

[比較例 7]

在實施例 5 中將 70℃ 昇溫後之攪拌時間變更為 30 分鐘而獲得聚醯胺醯亞胺樹脂以外，其餘係與實施例 5 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺膜。

【0155】

[比較例 8]

在實施例 7 中將 70℃ 昇溫後之攪拌時間變更為 30 分鐘而獲得聚醯胺醯亞胺樹脂以外，其餘係與實施例 7 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺膜。

【0156】

[實施例 8]

在氮氣環境下，具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)45g(140.5mmol)及調整水分量至 200ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 600.9g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐(BPDA) 4.14g(14.1mmol)，在室溫攪拌 2.5 小時後，將 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)25.01g(56.3mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 15 小時。進一步，在燒瓶中加入 4,4'-氧雙(苯甲醯氯)(OBBC)4.15g(14.1mmol)及對酞醯氯(TPC) 11.43g(56.3mmol)，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入乙酸酐 21.55g(211.1mmol)及 4-甲基吡啶 3.28g (35.2mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 3 小時，獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫後，加入甲醇 647g 及離子交換水 180g 而獲得聚醯胺醯亞胺之沈澱。將其浸漬於甲醇中 12 小時，以過濾回收以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。又，各成分之莫耳比係如表 1。

在所得之聚醯胺醯亞胺樹脂中以濃度成為 15 質量% 之方式加入 DMAc，製作聚醯胺醯亞胺清漆。在聚酯基材(東洋紡(股)製、商品名「A4100」)之平滑面上以使獨立膜之膜厚成為 55 μ m 之方式使用點膠機塗佈所得之聚醯胺醯亞胺清漆，以 50℃ 乾燥 30 分鐘，然後以 140℃ 乾燥 15 分

鐘，製得獨立膜。將獨立膜固定於金屬框，進一步在大氣下以 300℃ 乾燥 30 分鐘，得到膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0157】

[實施例 9]

在氮氣體環境下，於具備攪拌翼之 1L 分離式燒瓶中加入 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)14.67g(45.8mmol)及調整水分量至 200ppm 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc) 233.3g，一邊在室溫攪拌一邊使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，於燒瓶中添加 4,4'-氧基二酞酸二酐(OPDA)4.283g(13.8mmol)，在室溫攪拌 16.5 小時。其後，將 4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)(OBBC)1.359g(4.61mmol)及對酞醯氯(TPC) 5.609g (27.6mmol)加入至燒瓶中，在室溫攪拌 1 小時。然後，在燒瓶中加入乙酸酐 4.937g(48.35mmol)及 4-甲基吡啶 1.501g(16.12mmol)，在室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 3 小時，獲得反應液。

將所得之反應液冷卻至室溫後，加入甲醇 360g 及離子交換水 170g 而獲得聚醯胺醯亞胺之沈澱。將其浸漬於甲醇中 12 小時，以過濾回收以甲醇洗淨。其次，以 100℃ 進行沈澱物之減壓乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。又，各成分之莫耳比係如表 1。

與實施例 8 同樣方式，從實施例 9 所得之聚醯胺醯亞胺樹脂，獲得膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0158】

[實施例 10]

除了使用 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA) 6.140g 取代 4,4'-氧基二酞酸二酐(OPDA)4.283g，並使用 TFMB8.809g (27.5mmol)及 2,2'-二甲基聯苯胺(MB) 3.889g(18.3mmol)取代 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺 (TFMB)14.67g(45.8mmol)以外，其餘係與實施例 9 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。又，各成分之莫耳比係如表 1。

與實施例 8 同樣方式，從實施例 10 所得之聚醯胺醯亞胺樹脂，獲得膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0159】

[實施例 11]

除了使用 4,4'-二胺基二苯基醚 (ODA)3.670g(18.3mmol)取代 2,2'-二甲基聯苯胺 (MB)3.889g 以外，其餘係與實施例 9 同樣方式，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂。又，各成分之莫耳比係如表 1。

與實施例 8 同樣方式，從實施例 11 所得之聚醯胺醯亞胺樹脂，獲得膜厚 50 μ m 之聚醯胺醯亞胺膜。

【0160】將在上述之實施例得到的聚醯胺醯亞胺清漆所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂(B)及比較例得到之清漆所含有的樹脂(B)中之各構成單元的比例及合成條件表示於如下之表 1。又，依據上述測定方法，測定聚醯胺醯亞胺樹脂(B)及樹脂(B)之醯亞胺化率的結果亦表示於表 1 中。又，表 1 中，將聚醯胺醯亞胺樹脂(B)及樹脂(B)之醯亞胺化率

記載為「醯亞胺化率 B」，將開始步驟(1)時之溶劑中的水分量記載為「w[ppm]」，將步驟(2)中之加熱時間記載為「t[分鐘]」，將相對於步驟(1)中所添加之四羧酸二酐的莫耳量，步驟(2)中所添加之脫水劑的莫耳量之比例記載為「脫水劑添加量」。在此，在比較例 3 及 4 所得之聚醯亞胺樹脂 B 的醯亞胺化率 B 之測定中，變更樹脂以外，其餘係與聚醯胺醯亞胺樹脂 B 同樣方式，調製聚醯亞胺樹脂 B。

【表 1】

		各構成單元之比例 [%]										醯亞胺化率 B[%]	合成條件				
		二羧酸			四羧酸二酐酸二無水物					二胺			w [ppm]	t [分]	1/t(w+167)	脫水劑 添加量	
		TPC	OBBC	6FDA	BPDA	OPDA	TFMB	MB	ODA								
實施例	1	20	-	20	10	-	50	-	-	60	500	180	3.7	2.2			
	2	20	-	20	10	-	50	-	-	80	100	60	4.5	2.2			
	3	30	-	15	5	-	50	-	-	96	500	300	2.2	2.2			
	4	30	-	20	-	-	50	-	-	98	500	300	2.2	2.2			
	5	-	30	20	-	-	50	-	-	96	500	300	2.2	2.2			
	6	-	30	20	-	-	50	-	-	100	500	300	2.2	4.0			
	7	25	10	15	-	-	50	-	-	99	500	300	2.2	2.2			
	8	20	5	20	5	-	50	-	-	99	200	180	1.7	3.0			
	9	30	5	-	-	15	50	-	-	98	200	180	1.7	3.5			
	10	30	5	15	-	-	30	20	-	96	200	180	1.7	3.5			
	11	30	5	15	-	-	30	-	20	96	200	180	1.7	3.5			
比較例	1	20	-	20	10	-	50	-	-	31	500	60	11.1	2.2			
	2	30	-	15	5	-	50	-	-	51	500	60	11.1	2.2			
	3	-	-	50	-	-	50	-	-	100	500	60	11.1	2.2			
	4	-	-	20	30	-	50	-	-	100	500	60	11.1	2.2			
	5	20	-	20	10	-	50	-	-	50	1000	180	6.5	2.2			
	6	20	-	20	10	-	50	-	-	50	1700	300	6.2	2.2			
	7	-	30	20	-	-	50	-	-	50	500	30	22.2	2.2			
	8	25	10	15	-	-	50	-	-	50	500	30	22.2	2.2			

【0161】依據上述測定方法，測定在上述之實施例得到的聚醯胺醯亞胺膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂(A)及在上述之比較例得到的膜所含有之樹脂(A)之醯亞胺化率的結果，表2中表示為「醯亞胺化率A」。在此，在比較例3及4所得的聚醯亞胺膜所含有之聚醯亞胺樹脂A的醯亞胺化率之測定中，變更樹脂以外，其餘係與聚醯胺醯亞胺樹脂A同樣方式，調製聚醯亞胺樹脂A。進一步，有關在實施例及比較例得到的膜，依據上述測定方法，測定鉛筆硬度、黃色度(YI)、全光線穿透率(Tt)、彈性率及耐彎曲性(來回彎曲次數)。將所得之結果表示於表1中。又，聚醯胺醯亞胺膜所含有之聚醯胺醯亞胺樹脂(A)及在上述之比較例得到的膜所含有之樹脂(A)中的各構成單元之比例係與分別對應之表1所示的聚醯胺醯亞胺樹脂(B)及樹脂(B)中之構成單元的比例相同。又，在實施例10及11中，確認出源自與具有醯胺酸之重複單元及具有醯亞胺鍵結之重複單元為不同的構造之訊號重疊。因此，其訊號中，將無重疊之部分的強度積分，從其部分之面積比求出原來之訊號強度，算出醯亞胺化率A及B。

【表 2】

		醯亞胺 化率 A[%]	鉛筆硬度	YI	Tt [%]	彈性率 [GPa]	耐彎曲性 [次數]
實施例	1	95	HB	3.4	90	7.2	26,000
	2	100	HB	3.5	90	7.0	24,000
	3	100	3B	3.5	90	6.7	25,000
	4	100	HB	2.4	91	5.5	30,000
	5	100	HB	2.6	91	3.2	54,000
	6	100	HB	2.5	91	3.1	52,000
	7	100	HB	2.7	90	4.8	70,000
	8	99	HB	1.8	92	4.6	37,000
	9	98	F	1.9	91	5.2	94,000
	10	96	HB	5.6	91	5.7	31,000
	11	98	HB	10.1	91	4.9	62,000
比較例	1	80	<6B	3.6	90	7.0	20,000
	2	90	<6B	3.4	90	6.5	21,000
	3	100	<6B	2.2	91	3.5	50,000
	4	100	<6B	4.2	89	4.0	20,000
	5	93	<6B	3.6	90	7.0	21,000
	6	94	<6B	3.5	90	7.1	25,000
	7	90	<6B	2.5	91	3.2	58,000
	8	91	<6B	2.7	91	4.7	68,000

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

膜、樹脂組成物及聚醯胺醯亞胺樹脂之製造方法

FILM, RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING
METHOD OF POLYAMIDEIMIDE RESIN

【中文】

本發明係提供一種包含具有高的醯亞胺化率之聚醯胺醯亞胺樹脂，且具有高的表面硬度的膜。

本發明之膜，係包含聚醯胺醯亞胺樹脂 A，該聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係至少具有源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及源自四羧酸二酐之構成單元，且藉由 2 維 NMR 測定而具有 95% 以上之醯亞胺化率。

【英文】

The present invention provides a film containing a polyamideimide resin with a high imidization rate, and having a high surface hardness.

The film of the present invention comprises a polyamide imide resin A having at least a constituting unit originated from diamine, a constituting unit originated from dicarboxylic acid, and a constituting unit originated from tetracarboxylic dianhydride, and an imidization rate of 95% or more determined by 2-dimentional NMR.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

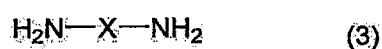
本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

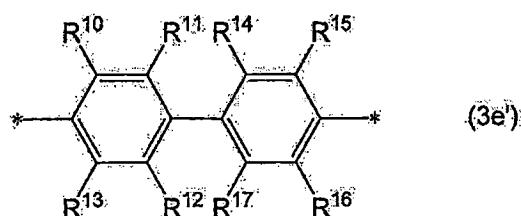
本案無代表化學式。

申請專利範圍

1. 一種膜，係包含聚醯胺醯亞胺樹脂 A，該聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係至少具有源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及源自四羧酸二酐之構成單元，且藉由 2 維 NMR 測定而具有 95% 以上之醯亞胺化率。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜，其中，該二胺係包含式(3)所示之至少 1 種的化合物，

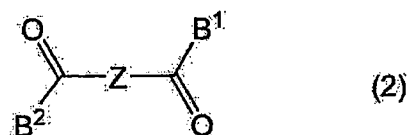


式(3)中，X 係表示式(3e')：

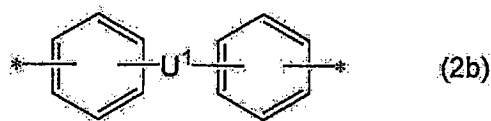


式(3e')中， R^{10} 至 R^{17} 係分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 12 之芳基， R^{10} 至 R^{17} 所含有之氫原子係分別獨立地表示可被鹵素原子取代，*係表示鍵結。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之膜，其中，該二羧酸係包含式(2)所示之至少 1 種的化合物，

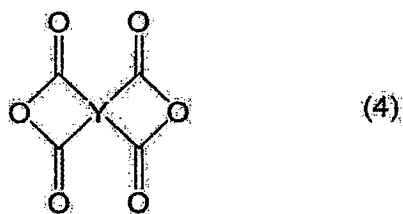


式(2)中，Z 係表示式(2a)或式(2b)所示之基，

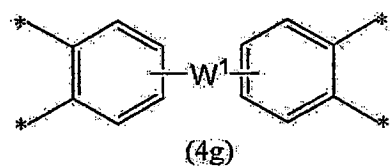


式(2a)及式(2b)中， U^1 係表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 或 $-Ar-SO_2-Ar-$ ，*係表示鍵結， B^1 及 B^2 係分別獨立地表示 OH 或鹵素原子。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之膜，其中，
該四羧酸二酐係包含式(4)所示之至少 1 種的化合物，



式中，Y 係表示式(4g)，

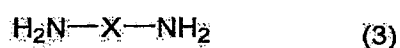


式(4g)中， W^1 係表示單鍵、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ ，
*係表示鍵結。

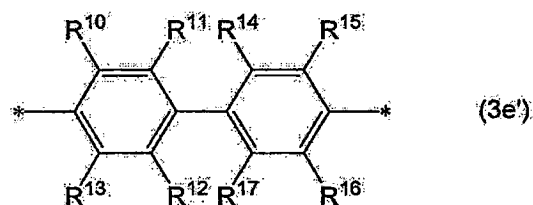
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之膜，其中，
聚醯胺醯亞胺樹脂 A 係含有氟原子。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之膜，其係具

有 3 以下之 YI。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之膜，其係具有在 4000 勒克司(Lux)之照度條件下依據 ASTM D3363 測定而具有 3B 以上之鉛筆硬度。
8. 一種樹脂組成物，係至少包含：源自二胺之構成單元、源自二羧酸之構成單元、及、源自四羧酸二酐之構成單元，且藉由 2 維 NMR 測定而具有 60%以上之醯亞胺化率的聚醯胺醯亞胺樹脂 B；及，溶劑。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之樹脂組成物，其中，
該二胺係包含式(3)所示之至少 1 種的化合物，

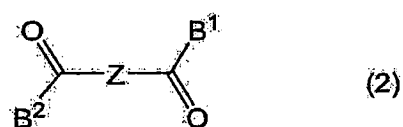


式(3)中，X 係表示式(3e')：

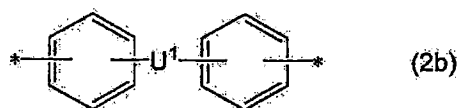


式(3e')中， R^{10} 至 R^{17} 係分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 12 之芳基， R^{10} 至 R^{17} 所含有之氫原子係可分別獨立被鹵素原子取代，*係表示鍵結。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項所述之樹脂組成物，其中，
該二羧酸係包含式(2)所示之至少 1 種的化合物，



式(2)中，Z 係表示式(2a)或式(2b)所示之基，

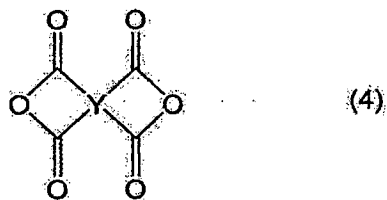


式(2a)及式(2b)中， U^1 係表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 或 $-Ar-SO_2-Ar-$ ，*係表示鍵結，

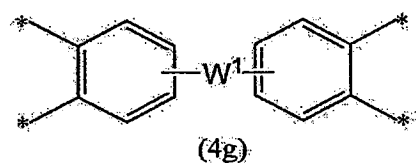
B^1 及 B^2 係分別獨立地表示 OH 或鹵素原子。

11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，

該四羧酸二酐係包含式(4)所示之至少 1 種的化合物，



式(4)中，Y 係表示式(4g)，



式(4g)中， W^1 係表示單鍵、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ ，*係表示鍵結。

12. 如申請專利範圍第 8 至 11 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，聚醯胺醯亞胺樹脂 B 係含有氟原子。

13. 一種膜，係使申請專利範圍第 8 至 12 項中任一項所述之樹脂組成物的塗膜乾燥而成者。

14. 一種製造方法，係至少包含如下步驟之聚醯胺醯亞胺樹脂的製造方法，

(1) 使二胺、二羧酸、及四羧酸二酐在溶劑中共聚合，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之步驟；及、

(2) 在至少含有聚醯胺醯亞胺樹脂前驅體之溶液中，添加脫水劑及第三級胺，在 70 至 120°C 之溫度進行加熱之步驟；

且以開始步驟(1)時之溶劑中的水分量作為 $w(\text{ppm})$ ，以步驟(2)中之加熱時間設為 $t(\text{分})$ 時， w 及 t 滿足如下之式：

$$1/t(w+167) < 5.6。$$

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之製造方法，其中，步驟(2)中所添加之脫水劑的莫耳量係步驟(1)中所添加之四羧酸二酐的莫耳量之 2 倍以上。