



(21)申請案號：106109771

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/18 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

B32B27/34 (2006.01)

G09F9/00 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/30 日本

2016-067272

(71)申請人：柯尼卡美能達股份有限公司 (日本) KONICA MINOLTA, INC. (JP)

日本

(72)發明人：岩上直矢 IWAGAMI, NAOYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 113 頁

(54)名稱

顯示裝置表面構件及其製造方法

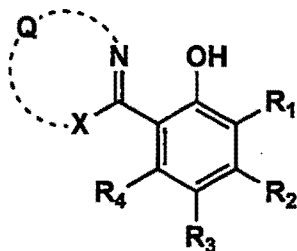
(57)摘要

本發明的課題為提供一種顯示裝置表面構件，其係具有與硬化樹脂層的密著性經過改良之聚醯亞胺薄膜。另外還提供該顯示裝置表面構件之製造方法。

本發明為一種具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件，其特徵為：前述聚醯亞胺薄膜的總透光率為 80% 以上，及黃色指數(YI 值)為 4.0 以下，前述聚醯亞胺薄膜在 25°C 下相對於二氯甲烷 100g 溶解 1g 以上，且前述聚醯亞胺薄膜含有具有下述一般式(1)所表示的構造之化合物，

[化學式 1]

一般式(1)



(式中，X 表示雜原子或碳原子，Q 表示與氮原子及 X 一起形成芳香族雜環所必要的原子群， $R_1 \sim R_4$ 分別表示氫原子或取代基)。

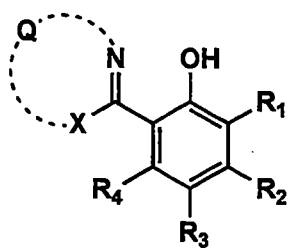
【中文發明名稱】

【中文】

本發明為一種具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件，其特徵為：前述聚醯亞胺薄膜的總透光率為80%以上，及黃色指數(YI值)為4.0以下，前述聚醯亞胺薄膜在25℃下相對於二氯甲烷100g溶解1g以上，且前述聚醯亞胺薄膜含有具有下述一般式(1)所表示的構造之化合物，

[化學式 1]

一般式(1)



7A3103

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

顯示裝置表面構件及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明關於一種具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件，更詳細而言，關於一種聚醯亞胺薄膜與硬化樹脂層的密著性經過改良之顯示裝置表面構件等。

【先前技術】

[0002] 聚醯亞胺薄膜，由於耐彎折性優異、或具有高彈性率，因此被考慮使用在有機電致發光裝置(亦稱為「有機EL裝置」)或液晶顯示裝置等顯示裝置中代替玻璃作為表面構件的用途。但是，以往的聚醯亞胺薄膜，會因為分子內共軛或電荷轉移錯合物的形成而著色成黃褐色，難以使用於需要透明性的領域。

[0003] 關於其對策，有文獻提出例如在聚醯亞胺導入氟基，或對主鏈賦予彎曲性，或導入蓬鬆的側鏈等以阻礙電荷轉移錯合物的形成的方法。另外還有文獻提出藉由使用理論上不會形成電荷轉移錯合物的半脂環式或全脂環式聚醯亞胺來表現出透明性的方法(參考例如專利文獻1)。

[0004] 無色且透明性經過改良的聚醯亞胺薄膜，與以往的聚醯亞胺薄膜相比，光學特性較優異，且耐彎折性

優異、具有高彈性率，因此可期待作為顯示裝置表面構件來使用。

[0005] 於是，本發明人對於使用無色、透明的聚醯亞胺薄膜作為顯示裝置表面構件的方法作各種檢討。結果得知為了強化耐久性以作為顯示裝置表面構件，而在聚醯亞胺薄膜表面具備硬化樹脂層時，會有硬化樹脂層容易剝離的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006] [專利文獻1] 日本特開2000-53767號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

[0007] 本發明鑑於上述問題、狀況而完成，其解決課題為提供一種與硬化樹脂層的密著性經過改良之具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件。另外還提供該顯示裝置表面構件之製造方法。

[用於解決課題的手段]

[0008] 為了解決本發明所關連的上述課題，針對上述問題的原因等進行檢討，結果發現，藉由使聚醯亞胺薄膜含有特定化合物，可改良聚醯亞胺薄膜與硬化樹脂層的密著性，而完成了本發明。

[0009] 亦即，本發明所關連的課題可藉由以下的手段來解決。

[0010] 1. 一種顯示裝置表面構件，其係具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件，其特徵為：

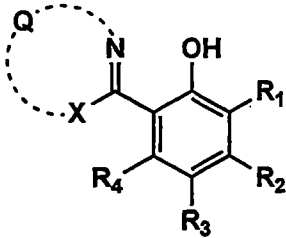
前述聚醯亞胺薄膜的總透光率為80%以上，及黃色指數值(YI值)為4.0以下，

前述聚醯亞胺薄膜在25℃下相對於二氯甲烷100g溶解1g以上，且前述聚醯亞胺薄膜含有具有下述一般式(1)所表示的構造之化合物，

[0011]

[化學式 1]

一般式(1)



(式中，X表示雜原子或碳原子，Q表示與氮原子及X一起形成芳香族雜環所必要的原子群，R₁～R₄分別表示氫原子或取代基)。

2. 如第1項之顯示裝置表面構件，其中在前述聚醯亞胺薄膜任一面的表面設置硬化樹脂層。

[0012] 3. 如第1項或第2項之顯示裝置表面構件，其中前述一般式(1)所表示的構造的芳香族雜環為三唑環或三嗪環。

[0013] 4. 如第1至3項中任一項之顯示裝置表面構

件，其中前述聚醯亞胺薄膜所含的聚醯亞胺為氟化聚醯亞胺。

[0014] 5. 一種顯示裝置表面構件之製造方法，其係製造如第1至4項中任一項之顯示裝置表面構件之顯示裝置表面構件之製造方法，其特徵為：前述聚醯亞胺薄膜所含的聚醯亞胺為使用2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-TFDB)作為二胺，使用2,2'-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酸酐、或聯苯四羧酸二酐作為酸二酐進行聚合所合成出的聚醯亞胺，且使用前述合成的聚醯亞胺來製造聚醯亞胺薄膜。

[發明之效果]

[0015] 藉由本發明之上述手段，可提供硬化樹脂層的密著性經過改良之具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件。

[0016] 本發明之效果的表現機制或作用機制仍未明確，然而可推測如下。

[0017] 以往的聚醯亞胺薄膜，在製膜程序中，經過300℃以上的高溫程序來製造薄膜，可得到具有剛直構造、耐久性良好的薄膜。所以，雖然可得到耐彎折性或耐熱性高的薄膜，然而，在具備硬化樹脂層以作為反面顯示裝置表面構件的情況，聚醯亞胺薄膜與硬化樹脂層的密著性不良、容易剝離。

[0018] 推測本發明所關連的聚醯亞胺薄膜所含有的

一般式(1)所表示的化合物中的羥基，容易與硬化樹脂層中的丙烯酸酯基發生交互作用。

[0019] 另外，本發明所關連的聚醯亞胺薄膜為無色、透明且溶解性高的聚醯亞胺薄膜。無色、透明且溶解性良好的標準，宜為總透光率為80%以上，及黃色指數值(YI值)為4.0以下，在25℃下相對於二氯甲烷100g溶解1g以上。前述的無色、透明的聚醯亞胺薄膜，是對高分子的主鏈賦予彎曲性，或導入蓬鬆的側鏈等，以阻礙電荷轉移錯合物的形成，而成為無色且具有透明性的可溶性聚醯亞胺薄膜。因此，與通常的聚醯亞胺相比，高分子鏈較柔軟，另外，分子鏈間の間隙較多。此外還推測聚醯亞胺的醯亞胺基與一般式(1)所表示的化合物的唑基容易發生交互作用。

[0020] 在通常的具有剛直的構造的聚醯亞胺中，所添加的化合物容易滲出，然而本發明所關連的聚醯亞胺，與一般式(1)所表示的化合物的相溶性良好。推測與本發明所關連的聚醯亞胺相溶性良好的一般式(1)所表示的化合物，會與硬化樹脂層發生交互作用，而改良了密著性。

【圖式簡單說明】

[0021]

圖1為本發明之顯示裝置表面構件的構成例之模式圖

【實施方式】

[0022] 本發明之顯示裝置表面構件，係具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件，其特徵為：前述聚醯亞胺薄膜的總透光率為80%以上，及黃色指數值(YI值)為4.0以下，前述聚醯亞胺薄膜在25℃下相對於二氯甲烷100g溶解1g以上，且前述聚醯亞胺薄膜含有具有前述一般式(1)所表示的構造的化合物。

[0023] 此特徵為各請求項共通的技術特徵。

[0024] 從表現出本發明之效果的觀點看來，本發明之實施態樣，宜為在前述聚醯亞胺薄膜任一面的表面設置硬化樹脂層。藉由設置硬化樹脂層，可改良作為顯示裝置表面構件的強度，作為代替玻璃的構件來使用。

[0025] 另外，從改良聚醯亞胺薄膜與硬化樹脂層的密著性的觀點看來，前述一般式(1)所表示的構造的芳香族雜環宜為三唑環或三嗪環。

[0026] 另外，從改良聚醯亞胺薄膜與硬化樹脂層的密著性及改良構件的透明性的觀點看來，前述聚醯亞胺薄膜所含的聚醯亞胺宜為氟化聚醯亞胺。

[0027] 關於製造本發明之顯示裝置表面構件的製造方法，前述聚醯亞胺薄膜所含的聚醯亞胺，是使用2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-TFDB)作為二胺，並使用2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酸酐、或聯苯四羧酸二酐作為酸二酐進行聚合，所合成出的聚醯亞胺，使用前述合成的聚醯亞胺來製造聚醯亞胺薄膜，從改良聚醯亞胺薄膜與硬化樹脂層的密著性及改良構件的透明性的觀點看來為

適合。

[0028] 以下針對本發明與其構成要素、及本實施方式、態樣詳細說明。此外，在本發明中所使用的「～」會有以其前後所記載的數值作為下限值及上限值的意思。

[0029]

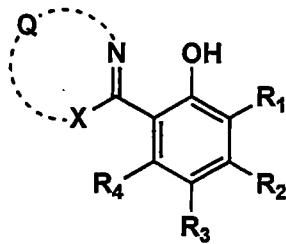
< 本發明之顯示裝置表面構件之概要 >

本發明之顯示裝置表面構件為無色、透明之具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件。

[0030] 前述聚醯亞胺薄膜為含有聚醯亞胺作為主成分的聚醯亞胺薄膜，其特徵為：總透光率為80%以上，及黃色指數值(YI值)為4.0以下，在25℃下相對於二氯甲烷100g溶解1g以上，且含有具有下述一般式(1)所表示的構造的化合物，

[化學式2]

一般式(1)



(式中，X表示雜原子或碳原子，Q表示與氮原子及X一起形成芳香族雜環所必要的原子群， $R_1 \sim R_4$ 分別表示氫原子或取代基)。

[0031]

< 聚醯亞胺薄膜 >

本發明所關連的聚醯亞胺薄膜，總透光率為80%以上，及黃色指數值(YI值)為4.0以下，在25℃下相對於二氯甲烷100g溶解1g以上。

[0032]

< 聚醯亞胺 >

本發明之薄膜所使用的聚醯亞胺為具有醯亞胺構造的透明耐熱性樹脂(以下亦稱為聚醯亞胺)，並且為重複單元中含有醯亞胺鍵結的透明耐熱性樹脂。本發明之聚醯亞胺薄膜含有聚醯胺酸或聚醯亞胺。聚醯胺酸或聚醯亞胺，宜由二胺或其衍生物與酸酐或其衍生物所形成。

[0033] 本發明中合適的聚醯亞胺，可列舉具有下述式(1.1)所表示的構造的聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、以及聚酯醯亞胺等。

[0034]

(1.1)具有式(1.1)或式(1.2)所表示的構造的聚醯亞胺

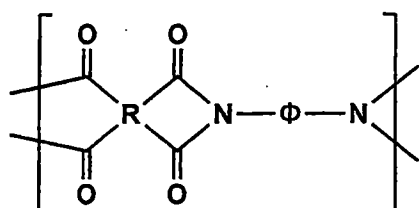
(1.1.1)酸酐側的構造

本發明所可使用的聚醯亞胺或聚醯胺酸，尤其宜為具有下述式(1.1)所表示的重複單元的聚醯亞胺(以下稱為聚醯亞胺(A))或具有下述式(1.2)所表示的重複單元的聚醯胺酸(以下稱為聚醯胺酸(A'))。

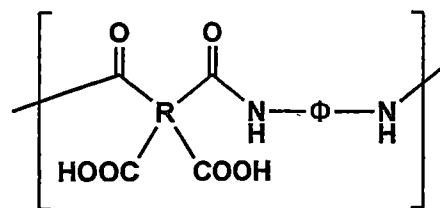
[0035]

[化學式 3]

式(1.1)



式(1.2)



[0036] 聚醯胺酸(A')，如上述般，相當於聚醯亞胺(A)的醯亞胺鍵結的一部分解離的構造，聚醯胺酸(A')的細節說明，可對應於聚醯亞胺(A)來思考，因此以下針對具代表性的聚醯亞胺(A)作詳細說明。

[0037] 式(1.1)及式(1.2)中，R為芳香族烴環或芳香族雜環，或碳數4~39之4價脂肪族烴基或脂環式烴基。 Φ 為碳數2~39之2價脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基、或由該等的組合所構成之基，並且可含有選自-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-OSi(CH₃)₂-、-C₂H₄O-及-S-所構成的群中的至少一種基團作為鍵結基。

[0038] R所表示的芳香族烴環，可列舉例如芴環、苯環、聯苯環、萘環、萵環、蔥環、菲環、芘環、蒽環、稠四苯環、聯伸三苯環、鄰三聯苯環、間三聯苯環、對三聯苯環、茈環、蒽環、熒蔥環、稠四苯環、稠五苯環、芘環、戊芬環、芘環、芘環、吡蔥環、蔥嵌蔥環等。

[0039] 另外，同樣地，R所表示的芳香族雜環，可列舉例如噻咯環、呋喃環、噻吩環、噁唑環、吡咯環、吡啶環、噻嗪環、嘧啶環、吡嗪環、三嗪環、噁二唑環、三唑環、咪唑環、吡唑環、噻唑環、吡嗪環、苯并咪唑環、苯

并噻唑環、苯并噁唑環、喹惡啉環、喹唑啉環、酞嗪環、噻吩并噻吩環、呋唑環、氮雜呋唑環(表示構成呋唑環的碳原子的任意一個以上被氮原子取代)、二苯并噻咯環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、構成苯并噻吩環或二苯并呋喃環的任意一個以上的碳原子被氮原子取代的環、苯并二呋喃環、苯并二噻吩環、吡啶環、苯并喹啉環、吩嗪環、菲并聯甲苯胺環、啡啉環、環吡嗪環、喹吡啉環、苯并[lmn]菲啶環、喹吡啉環、三苯二噻嗪環、三苯二噁嗪環、菲嗪環、蔥吡嗪環、呋啶環、蔡并呋喃環、蔡并噻吩環、蔡并二呋喃環、蔡并二噻吩環、蔥呋喃環、蔥二呋喃環、蔥噻吩環、蔥二噻吩環、噻蔥環、吩噁噻環、二苯并呋唑環、吡啶并呋唑環、二噻吩并苯環等。

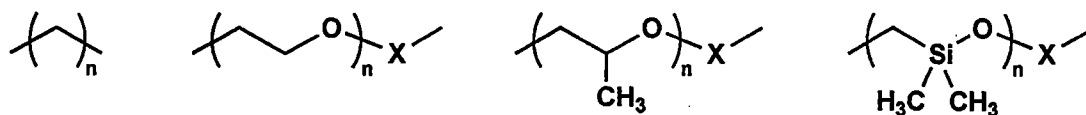
[0040] R所表示的碳數4~39之4價脂肪族烴基，可列舉例如丁烷-1,1,4,4-三基、辛烷-1,1,8,8-三基、癸烷-1,1,10,10-三基等的基團。

[0041] 另外，R所表示的碳數4~39之4價脂環式烴基，可列舉例如環丁烷-1,2,3,4-四基、環戊烷-1,2,4,5-四基、環己烷-1,2,4,5-四基、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四基、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四基、3,3',4,4'-二環己基四基、3,6-二甲基環己烷-1,2,4,5-四基、3,6-二苯基環己烷-1,2,4,5-四基等的基團。

[0042] Φ 所表示的具有或不具有上述鍵結基之碳數2~39之2價脂肪族烴基，可列舉例如下述構造式所表示之基團。

[0043]

[化學式 4]

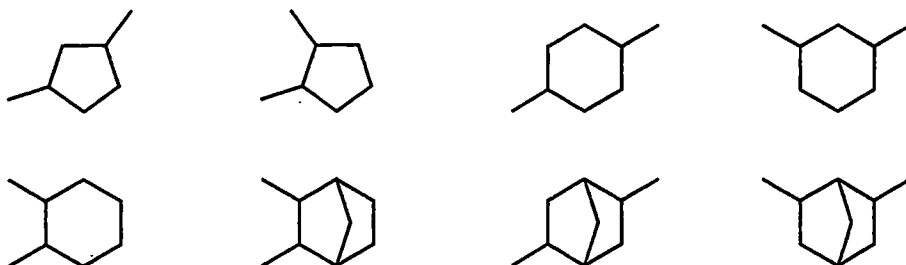


[0044] 在上述構造式之中， n 表示重複單元之數，以1～5為佳，1～3為較佳。另外， X 為碳數1～3之烷二基，亦即，亞甲基、伸乙基、三亞甲基、丙烷-1,2-二基，以亞甲基為佳。

[0045] Φ 所表示的具有或不具有上述鍵結基之碳數2～39之2價脂環式烴基，可列舉例如下述構造式所表示之基團。

[0046]

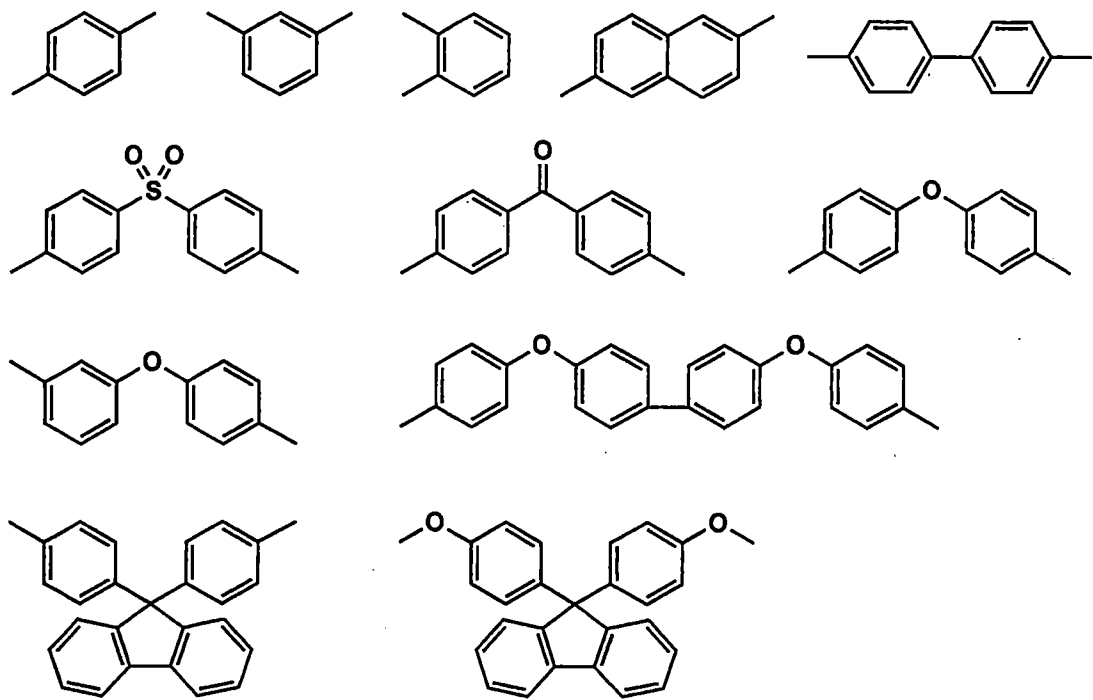
[化學式 5]



[0047] Φ 所表示的具有或不具有上述鍵結基之碳數2～39之2價芳香族烴基，可列舉例如下述構造式所表示之基團。

[0048]

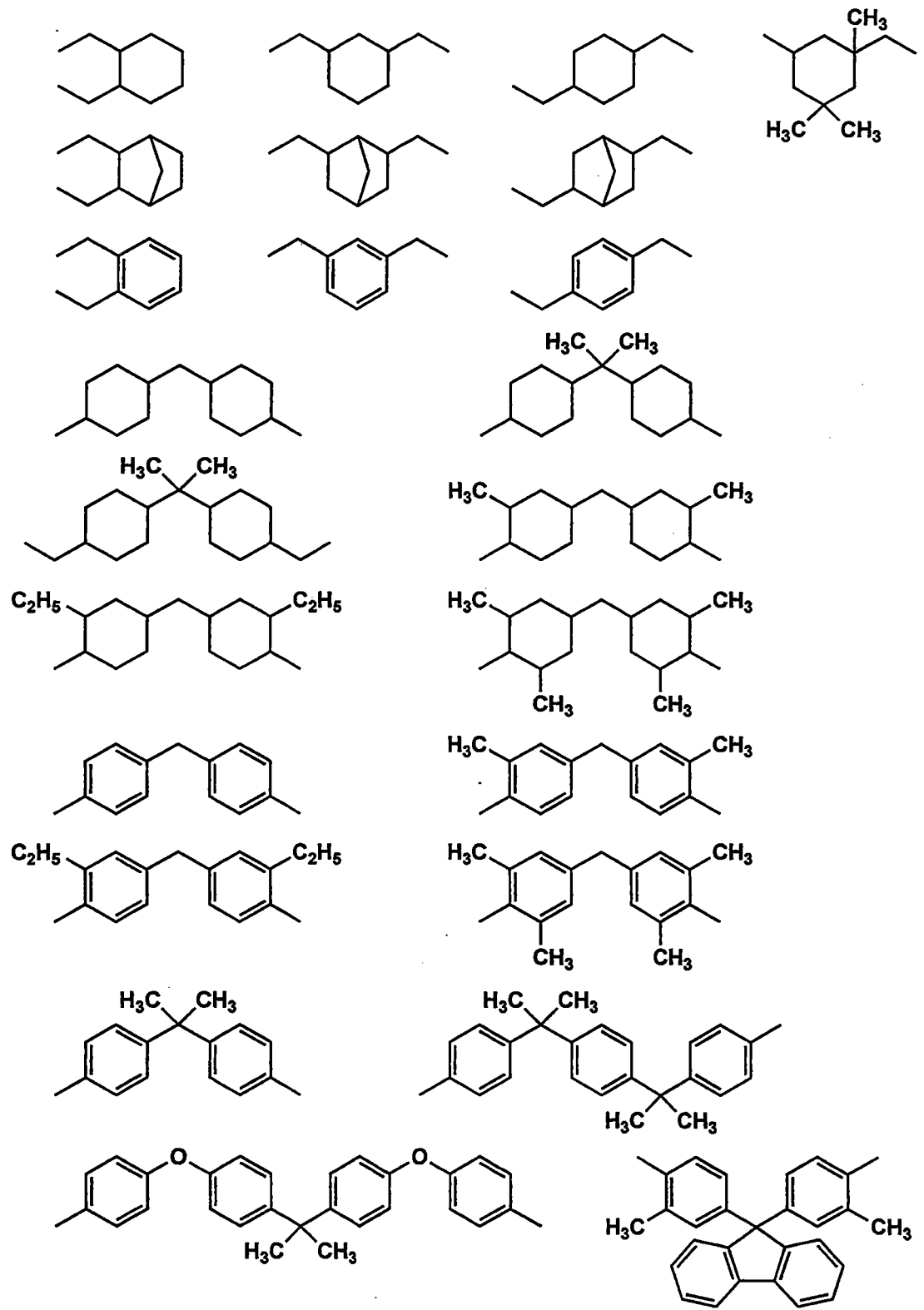
[化學式 6]



[0049] Φ 所表示的由脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基的組合所構成之基，可列舉例如下述構造式所表示之基團。

[0050]

[化學式 7]

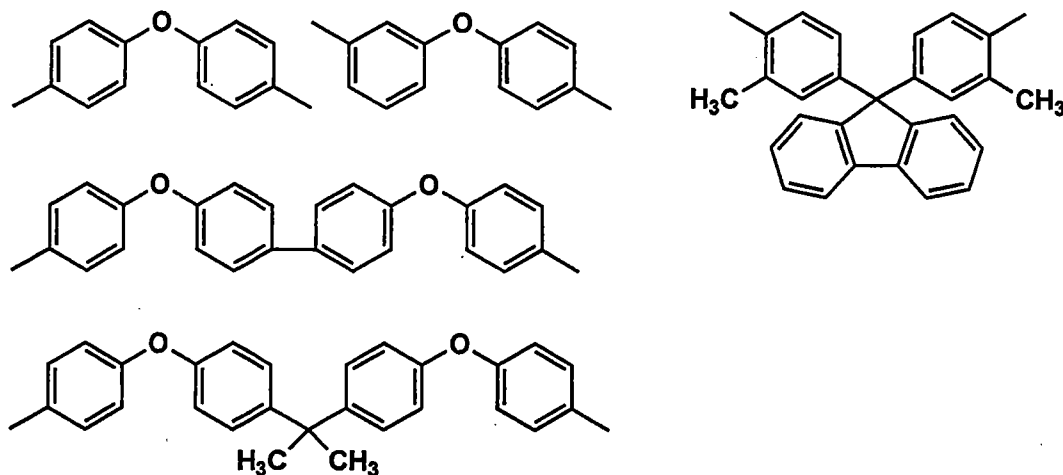


[0051] Φ 所表示的基團，宜為具有鏈結基之碳數2～39之2價芳香族烴基、或該芳香族烴基與脂肪族烴基的組

合，尤其宜為以下的構造式所表示的基團。

[0052]

[化學式 8]



[0053] 本發明所使用的酸酐為羧酸酐，宜為脂肪族或脂環式四羧酸之衍生物，可列舉例如脂肪族或脂環式四羧酸酯類、脂肪族或脂環式四羧酸二酐等。此外，脂肪族或脂環式四羧酸或其衍生物之中，宜為脂環式四羧酸二酐。

[0054] 此處，衍生物是指可變化為脂肪族或脂環式四羧酸的化合物，例如在脂肪族四羧酸二酐的情況，適合使用具有兩個羧基來代替該酐的化合物、該兩個羧基之中的一者或兩者酯化而成的酯化物的化合物、或該兩個羧基之中的一者或兩者氯化而成的鹽基等。

[0055] 藉由使用這種鹽基化合物，可得到具有高耐熱性與優異的光學特性，著色(黃變)少的薄膜。

[0056] 脂肪族四羧酸，可列舉例如1,2,3,4-丁烷四羧酸等。脂環式四羧酸，可列舉例如1,2,3,4-環丁烷四羧酸等。

酸、1,2,4,5-環戊烷四羧酸、1,2,4,5-環己烷四羧酸、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸等。

[0057] 脂肪族四羧酸酯類，可列舉例如上述脂肪族四羧酸之單烷基酯、二烷基酯、三烷基酯、四烷基酯。脂環式四羧酸酯類，可列舉例如上述脂環式四羧酸之單烷基酯、二烷基酯、三烷基酯、四烷基酯。此外，烷基部位係以碳數1~5之烷基為佳，碳數1~3之烷基為較佳。

[0058] 脂肪族四羧酸二酐，可列舉例如1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等。脂環式四羧酸二酐，可列舉例如1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐等。特佳為1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐。一般而言，以脂肪族二胺為構成成分的聚醯亞胺，其中間生成物的聚醯胺酸與二胺會形成堅固的鹽，因此為了達到高分子量化，宜使用鹽的溶解性較高的溶劑(例如甲酚、N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)。然而，以脂肪族二胺為構成成分的聚醯亞胺，在以1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐為構成成分的情況，聚醯胺酸與二胺的鹽是被較弱鍵結結合，因此容易高分子量化，且容易得到可撓性的薄膜。

[0059] 其他還可使用例如4,4'-聯苯四甲酸酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-氧二酞酸酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、1,2,3,4-環

戊烷四羧酸二酐、4-(2,5-二氧代四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二氧代四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、3,4'-氧二酐酸酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐 (Pigment Red 224) 1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐三環[6.4.0.02,7]十二烷-1,8:2,7-四羧酸二酐等。

[0060] 另外還可使用具有芴骨架的酸酐或其衍生物。它具有改善聚醯亞胺特有的著色的效果。具有芴骨架的酸酐，可使用例如9,9-雙(3,4-二羧苯基)芴酸二酐、9,9-雙[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]芴酸二酐、9,9-雙[4-(3,4-二羧苯氧基)-3-苯基苯基]芴酸二酐等。

[0061] 芳香族、脂肪族或脂環式四羧酸或其衍生物，可單獨使用一種或併用兩種以上。另外，在不損及聚醯亞胺的溶劑可溶性、薄膜的可撓性、熱壓著性、透明性的範圍，亦可併用其他四羧酸或其衍生物(尤其是二酐)。

[0062] 該其他四羧酸或其衍生物，可列舉例如焦蜜石酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、2,2-雙(3,4-二羧苯基)丙烷、2,2-雙(2,3-二羧苯基)丙烷、2,2-雙(3,4-二羧苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙(2,3-二羧苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙(3,4-二羧苯基)砜、雙(3,4-二羧苯基)醚、雙(2,3-二羧苯基)醚、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸、2,2',3,3'-二苯酮四羧酸、4,4-(對苯二氧基)二酐酸、4,4-(間苯二氧基)二酐酸、1,1-雙(2,3-二羧苯基)乙烷、雙(2,3-二羧苯基)甲烷、雙(3,4-二羧苯基)甲烷等的芳香族系

四羧酸及該等的衍生物(特別是二酐)；乙烯四羧酸等的碳數1~3之脂肪族四羧酸及該等的衍生物(特別是二酐)等。

[0063] 從透明性優異、及容易利用熱收縮來進行熱矯正的觀點看來，酸二酐宜為2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酸酐或聯苯四羧酸二酐。

[0064] 前述式(1.1)所表示的重複單元，相對於全部的重複單元，宜為10~100莫耳%，較佳為50~100莫耳%，更佳為80~100莫耳%，特佳為90~100莫耳%。另外，聚醯亞胺(A)一分子中，式(1.1)的重複單元的個數為10~2000，宜為20~200，在此範圍中，甚至玻璃轉移溫度係以230~350℃為佳，250~330℃為較佳。

[0065]

(1.1.2)二胺側的構造

二胺或其衍生物宜為例如芳香族二胺或異氰酸酯等，以芳香族二胺為佳。

[0066] 本發明所使用的二胺或其衍生物，可為芳香族二胺、脂肪族二胺或該等的混合物的任一者，從可抑制薄膜的白化的觀點看來，宜為芳香族二胺。

[0067] 此外，在本發明中「芳香族二胺」表示胺基直接鍵結於芳香族環的二胺，其構造的一部分亦可含有脂肪族烴基、脂環式烴基、其他取代基(例如鹵素原子、磺醯基、羰基、氧原子等)。「脂肪族二胺」表示胺基直接鍵結於脂肪族烴基或脂環式烴基的二胺，其構造的一部分亦可含有芳香族烴基、其他取代基(例如鹵素原子、磺醯

基、羰基、氧原子等)。

[0068] 芳香族二胺的例子，可列舉例如對苯二胺、間苯二胺、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、聯苯胺、鄰聯甲苯胺、間聯甲苯胺、雙(三氟甲基)聯苯胺、八氟聯苯胺、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氯-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、2,6-二胺基萘、1,5-二胺基萘、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯砜、3,4'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯酮、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(2-甲基-4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砜、雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)砜、雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)砜、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-胺基苯基)丙

烷、2,2-雙(2-甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-乙基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(2-甲基-4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)六氟丙烷、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α,α' -雙(2-甲基-4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α,α' -雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α,α' -雙(3-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、 α,α' -雙(2-甲基-4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、 α,α' -雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、 α,α' -雙(3-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、1,1-雙(4-胺基苯基)環戊烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)環戊烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-胺基苯基)環己烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)環己烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)環己烷、1,1-雙(4-胺基苯基)4-甲基-環己烷、1,1-雙(4-胺基苯基)降冰片烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)降冰片烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)降冰片烷、1,1-雙(4-胺基苯基)金剛烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)金剛烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)金剛烷、1,4-苯二胺、3,3'-二胺基二苯酮、2,2-雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、3-胺基苄基胺、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、1,3-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、雙(2-胺基苯基)硫醚、

雙(4-胺基苯基)硫醚、1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-乙烯二苯胺、4,4'-亞甲基雙(環己基胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己基胺)等。

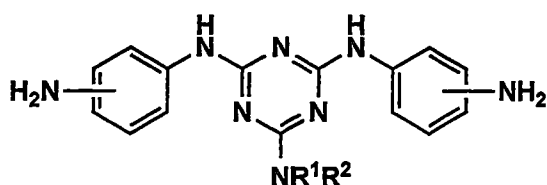
[0069] 脂肪族二胺，可列舉例如乙二胺、六亞甲基二胺、聚乙二醇雙(3-胺丙基)醚、聚丙二醇雙(3-胺丙基)醚、1,3-雙(胺甲基)環己烷、1,4-雙(胺甲基)環己烷、間萘二胺、對萘二胺、1,4-雙(2-胺基-異丙基)苯、1,3-雙(2-胺基-異丙基)苯、異佛爾酮二胺、降冰片烷二胺、矽氧烷二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、2,3-雙(胺甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、2,5-雙(胺甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、2,2-雙(4,4'-二胺基環己基)丙烷、2,2-雙(4,4'-二胺甲基環己基)丙烷等。

[0070] 另外，為了改善聚醯亞胺特有的著色，亦可使用具有芴骨架的二胺或其衍生物。可使用例如9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴、9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴、9,9-雙[4-(3-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴、9,9-雙[4-(2-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴、9,9-雙[4-(4-胺基-3-甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴、9,9-雙[4-(4-胺基-2-甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴、9,9-雙[4-(4-胺基-3-乙苯氧基)-3-苯基苯基]芴等。

[0071] 另外，適合使用下述式所表示之具有三嗪母核的二胺化合物。

[0072]

[化學式 9]



[0073] 具有三嗪母核的上述式之二胺化合物之中， R^1 表示氫原子或碳數1~12(宜為碳數1~10，更佳為碳數1~6)之烷基或芳香基， R^2 表示碳數1~12(宜為碳數1~10，更佳為碳數1~6)之烷基或芳香基， R^1 與 R^2 可相異或相同。

[0074] R^1 與 R^2 之碳數1~12之烷基或芳香基，具體而言可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、苯基、苄基、萘基、甲基苯基、聯苯基等。

[0075] 連接於三嗪的兩個NH基的胺基苯胺基為4-胺基苯胺基或3-胺基苯胺基，可相同或相異，宜為4-胺基苯胺基。

[0076] 具有三嗪母核的上述式所表示之二胺化合物，具體而言，可列舉2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(3-胺基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-苄胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(3-胺基苯胺基)-6-苄胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-萘胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-聯苯基胺基-

1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二苯基胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(3-胺基苯胺基)-6-二苯基胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二苳胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二萘胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-N-甲基苯胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-N-甲基萘胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-甲胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(3-胺基苯胺基)-6-甲胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-乙胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(3-胺基苯胺基)-6-乙胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二甲胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(3-胺基苯胺基)-6-二甲胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二乙胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-二丁胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(4-胺基苯胺基)-6-胺基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(3-胺基苯胺基)-6-胺基-1,3,5-三嗪等。

[0077] 二胺衍生物的異氰酸酯，可列舉例如使上述芳香族或脂肪族二胺與光氣反應所得到的二異氰酸酯。

[0078] 另外，其他二胺衍生物亦可列舉二胺基二矽烷類，可列舉例如使上述芳香族或脂肪族二胺與氯三甲基矽烷反應所得到的三甲基甲矽烷基化的芳香族或脂肪族二胺。

[0079] 從透明性優異、及聚醯亞胺薄膜與硬化樹脂層的密著性優異的觀點看來，二胺宜為2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯。

[0080] 以上的二胺及其衍生物可任意混合使用，該

等之中的二胺的量係以50~100莫耳%為佳，80~100莫耳%為較佳。

[0081]

(1.1.3)聚醯胺酸的合成法及醯亞胺化

(1.1.3.1)聚醯胺酸的合成

聚醯胺酸，可藉由在適當的溶劑中，使前述四羧酸類的至少一種與前述二胺類的至少一種進行聚合反應而得到。

[0082] 另外，聚醯胺酸酯，可藉由使用甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇等的醇類，使前述四羧酸二酐開環而二酯化，使所得到的二酯在適當的溶劑中與前述二胺化合物反應而得到。此外，聚醯胺酸酯，還可藉由使如上述般所得到的聚醯胺酸的羧基與如上述般的醇進行反應而酯化而得到。

[0083] 前述四羧酸二酐與前述二胺化合物的反應，可依照以往周知的條件來進行。四羧酸二酐與二胺化合物的添加順序或添加方法並無特別限定。例如藉由在溶劑中依序加入四羧酸二酐與二胺化合物，在適當的溫度下攪拌，可得到聚醯胺酸。

[0084] 二胺化合物的量，相對於四羧酸二酐1莫耳，通常為0.8莫耳以上，宜為1莫耳以上。另一方面，通常為1.2莫耳以下，宜為1.1莫耳以下。藉由將二胺化合物的量定在這樣的範圍，可提升所得到的聚醯胺酸的產率。

[0085] 溶劑中的四羧酸二酐及二胺化合物的濃度，

可因應反應條件或聚醯胺酸溶液的黏度適當地設定。例如四羧酸二酐與二胺化合物的合計的質量並無特別限制，相對於總溶液量，通常為1質量%以上，宜為5質量%以上，另一方面，通常為70質量%以下，宜為30質量%以下。藉由將反應基質的量定在這樣的範圍，能夠以低成本且良好的產率得到聚醯胺酸。

[0086] 反應溫度並無特別限制，通常為0℃以上，宜為20℃以上，另一方面，通常為100℃以下，宜為80℃以下。反應時間並無特別限制，通常為1小時以上，宜為2小時以上，另一方面，通常為100小時以下，宜為24小時以下。藉由在這樣的條件下進行反應，能夠以低成本及良好的產率得到聚醯胺酸。

[0087] 此反應所使用的聚合溶劑，可列舉例如己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯及均三甲苯等的烴系溶劑；四氯化碳、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯及氟苯等的鹵化烴溶劑；二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷及甲氧基苯等的醚系溶劑；丙酮及甲基乙基酮等的酮系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯烷酮等的醯胺系溶劑；二甲亞砜、 γ -丁內酯等的非質子系極性溶劑；吡啶、甲吡啶、盧剔啶、喹啉及異喹啉等的雜環系溶劑；如酚及甲酚般的酚系溶劑等，並未受到特別限定。聚合溶劑可僅使用一種，或將兩種以上的溶劑混合使用。

[0088] 聚醯胺酸的末端基，可藉由在聚合反應時過

量使用四羧酸二酐與二胺化合物的任一者來任意選擇酸酐基與胺基。

[0089] 在末端基為酸酐末端的情況，可不進行後續的處理而保持酸酐末端的狀態，或可使其水解成為二羧酸。另外還可使用碳數為4以下的醇而製成酯。此外，還可使用單官能的胺化合物或異氰酸酯化合物來將末端封閉。此處所使用的胺化合物或異氰酸酯化合物，只要是單官能的一級胺化合物或異氰酸酯化合物即可使用，並無特別限制。可列舉例如苯胺、甲基苯胺、二甲基苯胺、三甲基苯胺、乙苯胺、二乙苯胺、三乙苯胺、胺基酚、甲氧基苯胺、胺基安息香酸、聯苯基胺、萘基胺、環己基胺、苯基異氰酸酯、苯二甲基異氰酸酯、環己基異氰酸酯、甲基苯基異氰酸酯、三氟甲基苯基異氰酸酯等。

[0090] 另外，在末端基為胺末端的情況，藉由單官能的酸酐將末端胺基封閉，可避免胺基殘留在末端。此處所使用的酸酐，只要是水解時會成為二羧酸或三羧酸的單官能的酸酐即可使用，並無特別限制。可列舉例如馬來酸酐、甲基馬來酸酐、二甲基馬來酸酐、琥珀酸酐、降莰烯二羧酸酐、4-(苯基乙炔基)酞酸酐、4-乙炔基酞酸酐、酞酸酐、甲基酞酸酐、二甲基酞酸酐、偏苯三甲酸酐、萘二甲酸酐、7-氧雜雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、雙環[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、4-氧雜三環[5.2.2.0^{2,6}]十一烷-3,5-二酮、八氫-1,3-二氧代異苯并呋喃-5-羧酸、六氫酞酸酐、甲基六氫酞酸

酐、二甲基環己烷二羧酸酐、1,2,3,6-四氫酞酸酐、甲基-4-環己烯-1,2-二羧酸酐等。

[0091]

(1.1.3.2) 醯亞胺化法

此處，聚醯亞胺，可藉由將聚醯胺酸溶液加熱，使聚醯胺酸醯亞胺化的方法(熱醯亞胺化法)，或在聚醯胺酸溶液中添加閉環觸媒(醯亞胺化觸媒)，使聚醯胺酸醯亞胺化的方法(化學醯亞胺化法)而得到。

[0092]

《薄膜的醯亞胺化處理》

在使用聚醯胺酸形成澆鑄膜的情況，藉由對於所得到的薄膜實施醯亞胺化處理，可製造出聚醯亞胺薄膜。

[0093] 本發明之聚醯胺酸澆鑄膜宜階段性地加熱。例如藉由加熱處理將溶劑除去，並且進行醯亞胺化(脫水閉環)，可適當地得到聚醯亞胺。

[0094] 加熱處理條件不受特別限定，宜在50~150℃、150~250℃的溫度範圍乾燥之後，進一步在300~400℃，宜為350~400℃的溫度下進行加熱處理。這是因為藉由在配合醯亞胺化反應率並且配合聚醯胺酸及聚醯亞胺的玻璃轉移溫度的溫度下加熱，以促進醯亞胺化的緣故。

[0095] 在本發明之聚醯亞胺薄膜之製造方法之中，可採用藉由將不含閉環觸媒的聚醯胺酸的溶液澆鑄成形為薄膜，在支持體上加熱乾燥之後，由支持體將薄膜剝離，進一步在高溫下進行乾燥熱處理，而醯亞胺化(熱醯亞胺

化法)。此外，在採用此方法的情況，藉由使聚醯胺酸溶液含有脫水劑，可提升醯亞胺化的反應速率，然而以不含脫水劑為佳。藉由不含脫水劑，可抑制殘留脫水劑造成的聚醯亞胺薄膜耐久性的降低。

[0096] 在熱醯亞胺化法之中，可藉由使用例如紅外線加熱器來進行熱處理。紅外線加熱器，可使用例如以內管圍住加熱絲的方式形成加熱器本體，該本體被外管覆蓋，冷卻流體可在加熱器本體與外管之間流通所構成的加熱器。加熱絲會被通電加熱至 $700\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，放射出 $3\mu\text{m}$ 的波長附近具有峰的紅外線。內管及外管是由石英玻璃或硼矽酸冕玻璃等所製作，並且發揮使 $3.5\mu\text{m}$ 以下的波長的紅外線穿透，並將超過 $3.5\mu\text{m}$ 的波長的紅外線吸收的濾片的功能。這種紅外線加熱器，若由加熱絲放射出 $3\mu\text{m}$ 的波長附近具有峰的紅外線，則其中 $3.5\mu\text{m}$ 以下的波長的紅外線會穿透內管或外管而照射至薄膜。藉由照射此波長的紅外線，可有效率地使薄膜內的混合溶劑蒸發，而且可使薄膜內的聚醯胺酸發生醯亞胺化。此外，內管或外管會吸收波長超過 $3.5\mu\text{m}$ 的紅外線，並藉由通過流路的冷卻流體來冷卻，因此溫度可維持在未達由薄膜蒸發的混合溶劑的著火點。

[0097] 另外還可採用澆鑄含有閉環觸媒及脫水劑的聚醯胺酸的溶液而成形為薄膜狀，在支持體上使一部分進行醯亞胺化，製成薄膜之後，由支持體將薄膜剝離，加熱乾燥/醯亞胺化，進行熱處理(化學醯亞胺化法)。閉環觸媒

的具體例子，可列舉三甲胺、三乙二胺等的脂肪族3級胺及異喹啉、吡啶、甲吡啶等的雜環式3級胺等，宜使用選自雜環式3級胺的至少一種胺。閉環觸媒相對於聚醯胺酸的含量，宜為閉環觸媒的含量(莫耳)/聚醯胺酸的含量(莫耳)在0.5~8.0的範圍。

[0098] 此外，此方法的情況，藉由使聚醯胺酸溶液含有脫水劑，可使醯亞胺化在低溫下進行，因此可抑制聚醯亞胺薄膜的耐久性降低。

[0099] 另外，關於將聚醯胺酸溶液加熱，使聚醯胺酸醯亞胺化的方法(熱醯亞胺化法)，或在聚醯胺酸溶液中添加閉環觸媒(醯亞胺化觸媒)，使聚醯胺酸發生醯亞胺化的方法(化學醯亞胺化法)，不限於上述澆鑄膜上，亦可例如直接繼續使用由酸酐與二胺聚合出聚醯胺酸的反應釜，在反應釜中進行醯亞胺化。

[0100] 在反應釜中進行的熱醯亞胺化法之中，將上述聚合溶劑中的聚醯胺酸，例如在80~300℃的溫度範圍加熱處理0.1~200小時，以進行醯亞胺化。另外，宜將上述溫度範圍定在150~200℃，藉由定在150℃以上，可使醯亞胺化確實地進行以及結束，另一方面，藉由定在200℃以下，可防止溶劑或未反應原料的氧化、溶劑溶劑的揮發造成樹脂濃度的上昇。

[0101] 此外，在熱醯亞胺化法之中，為了有效地除去由醯亞胺化反應所產生的水，可在上述聚合溶劑中加入共沸溶劑。共沸溶劑，可使用例如甲苯、二甲苯、溶劑油

等的芳香族烴、或環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷等的脂環族烴等。在使用共沸溶劑的情況，其添加量為有機溶劑總量的1~30質量%左右，宜為5~20質量%。

[0102] 另一方面，在化學醯亞胺化法之中，對於上述聚合溶劑中的聚醯胺酸添加周知的閉環觸媒，而進行醯亞胺化。閉環觸媒的具體例子，可列舉三甲胺、三乙二胺等的脂肪族3級胺及異喹啉、吡啶、甲吡啶等的雜環式3級胺等，其他還可列舉例如取代或非取代的含氮雜環化合物、含氮雜環化合物的N位氧化物化合物、取代或非取代之胺基酸化合物、具有羥基的芳香族烴化合物或芳香族雜環狀化合物，尤其適合使用1,2-二甲基咪唑、N-甲基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、5-甲基苯并咪唑等的低級烷基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑等的咪唑衍生物、異喹啉、3,5-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、4正丙基吡啶等的取代吡啶、對甲苯磺酸等。閉環觸媒的添加量，相對於聚醯胺酸的醯胺酸單元為0.01~2倍當量，尤其宜為0.02~1倍當量左右。藉由使用閉環觸媒，會有提升所得到的聚醯亞胺的物性，尤其是延伸性或破裂抵抗性的情形。

[0103] 另外，在上述熱醯亞胺化法或化學醯亞胺化法之中，亦可在聚醯胺酸溶液中添加脫水劑，這種脫水劑，可列舉例如醋酸酐等的脂肪族酸酐、酞酸酐等的芳香族酸酐等，該等可單獨或混合使用。另外，若使用脫水劑，則可在低溫下進行反應，而為適合。此外，只對聚醯

胺酸溶液添加脫水劑，雖然也能夠使聚醯胺酸發生醯亞胺化，然而反應速率慢，因此宜如上述般藉由加熱或閉環觸媒的添加來進行醯亞胺化。

[0104] 像這樣，在反應釜中進行醯亞胺化的聚醯亞胺溶液，與聚醯亞胺溶液相比，較不易因為逐時水解造成分子量降低，故為有利。

[0105] 另外，由於預先進行醯亞胺化反應，因此例如在醯亞胺化率為100%的聚醯亞胺的情況，不需要在澆鑄膜或薄膜上進行醯亞胺化，能夠降低乾燥溫度。

[0106] 另外，亦可使用貧溶劑等，使閉環的聚醯亞胺再沉澱、純化，製成固體，然後溶解於溶劑中，澆鑄、並且乾燥，以進行製膜。

[0107] 依據此方法，藉由將聚合溶劑與澆鑄的溶劑定為不同種類，分別選擇最適合的溶劑，更能發揮出聚醯亞胺薄膜的性能。

[0108] 例如，為了使聚醯胺酸高分子量化，藉由使用二甲基乙醯胺，聚合、閉環，並使用甲醇來固體化、乾燥之後，以二氯甲烷來溶液化，並加入添加劑，然後澆鑄、乾燥，可進行高分子量化與低溫乾燥。

[0109] 另外，在溶劑採用二氯甲烷的情況，可與其他溶劑組合使用。亦可使用四氫呋喃(THF)、二噁戊烷、環己酮、環戊酮、 γ 丁內酯、乙醇、甲醇、丁醇、異丙醇等合適的輔助溶劑。

[0110] 另外，聚醯胺酸可在澆鑄時進行醯亞胺化，

澆鑄時的醯亞胺化率宜為10～100%。此處，醯亞胺化率，可由¹H-NMR光譜測定羧基殘量，而求得醯亞胺化率。

[0111] 在本發明之聚醯亞胺薄膜之製造方法中，可採用上述任一種閉環方法，然而，從在聚醯亞胺溶液中殘留物少，以及可使製膜溫度低溫化的觀點看來，將在反應釜中熱醯亞胺化的聚醯亞胺溶液澆鑄在支持體上的方法可說是較佳的方法。

[0112]

(1.1.4)其他聚醯亞胺

除了上述聚醯亞胺之外，還可使用含有磷、矽、硫等的原子的聚醯亞胺。

[0113] 例如含有磷的聚醯亞胺，可使用分別記載於日本特開2011-74209號公報的段落[0010]～[0021]及日本特開2011-074177號公報的段落[0011]～[0025]的聚醯亞胺。

[0114] 含有矽的聚醯亞胺，可使用日本特開2013-028796號公報的段落[0030]～[0045]所記載的使聚醯亞胺前驅物醯亞胺化所得到的聚醯亞胺。

[0115] 含有硫的聚醯亞胺，可使用分別記載於日本特開2010-189322號公報的段落[0009]～[0025]、日本特開2008-274234號公報的段落[0012]～[0025]及日本特開2008-274229號公報的段落[0012]～[0023]的使聚醯亞胺前驅物醯亞胺化所得到的聚醯亞胺。

[0116] 其他還適合使用日本特開2009-256590號公報的段落[0008]～[0012]、日本特開2009-256589號公報的段落[0008]～[0012]所記載的脂環式聚醯亞胺等。

[0117]

(1.2)聚醯胺醯亞胺

本發明所使用的聚醯胺醯亞胺為構造單元中含有三羧酸或四羧酸、二羧酸作為酸成分、含有二胺作為胺成分的聚醯胺醯亞胺。

[0118] 所使用的聚醯胺醯亞胺中，酸成分為

a)三羧酸：二苯醚-3,3',4'-三羧酸、二苯砜-3,3',4'-三羧酸、二苯酮-3,3',4'-三羧酸、萘-1,2,4-三羧酸、丁烷-1,2,4-三羧酸等的三羧酸等的單酐、酯化物等的單獨或兩種以上的混合物。

[0119] b)四羧酸：二苯砜-3,3',4,4'-四羧酸、萘-2,3,6,7-四羧酸、萘-1,2,4,5-四羧酸、萘-1,4,5,8-四羧酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸單酐、二酐、酯化物等的單獨或兩種以上的混合物。

[0120] c)二羧酸：己二酸、壬二酸、癸二酸、環己烷-4,4'-二羧酸的二羧酸、及該等的單酐或酯化物。

[0121] 胺成分為

d)胺成分

可列舉3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、

3,3'-二乙氧基-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、間苯二胺、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯砜、3,3'-二胺基二苯砜、3,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基二苯酮、3,3'-二胺基二苯酮、3,4'-二胺基二苯酮、2,6-甲苯二胺、2,4-甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、對二甲苯二胺、間二甲苯二胺、2,2'-雙(4-胺基苯基)丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、異佛酮二胺、4,4'-二環己基甲烷二胺、環己烷-1,4-二胺、二胺基矽氧烷、或與該等對應的二異氰酸酯單獨或兩種以上的混合物。

[0122] 尤其，宜為含有偏苯三甲酸酐(TMA)、3,3,4',4'-二苯酮四羧酸二酐(BTDA)及3,3,4',4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)作為酸成分，並含有1,5-萘二異氰酸酯(NDI)作為異氰酸酯成分的原料聚合成的聚醯胺醯亞胺樹脂。

[0123] 聚醯胺醯亞胺的醯亞胺鍵結與醯胺鍵結的莫耳比，宜為99/1～60/40的莫耳比，較佳為99/1～75/25，更佳為90/10～80/20。在醯亞胺鍵結與醯胺鍵結的莫耳比

為 60/40 以上的情況，耐熱性、耐濕信賴性、耐熱信賴性提升。另外，若為 99/1 以下，則會有彈性率變低，耐折特性、彎曲特性提升的傾向。

[0124]

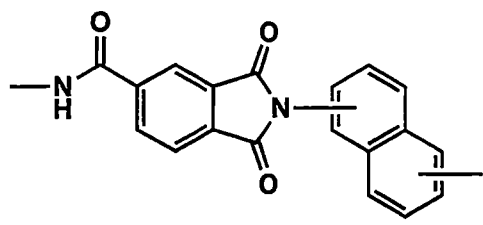
(1.2.1) 以式(2)所表示的構造為必須成分的聚醯胺醯亞胺

其中一個合適的實施態樣為，以式(2)所表示的構造為必須成分，進一步在分子鏈中含有選自式(3)、式(4)及式(5)所表示之群的至少一種的構造作為重複單元之聚醯胺醯亞胺樹脂。

[0125]

[化學式 10]

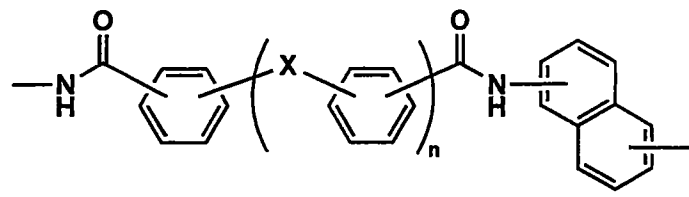
式(2)



[0126]

[化學式 11]

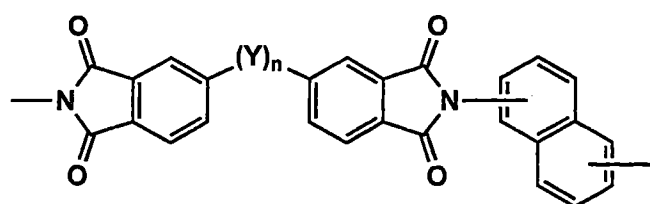
式(3)



(X 表示氧原子、CO、SO₂ 或鍵結，n 表示 0 或 1)

[化學式 12]

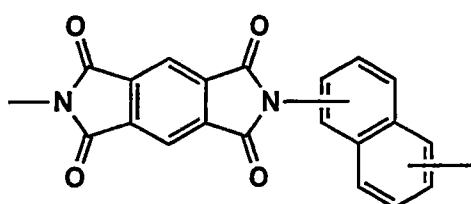
式(4)



[0127] (Y表示氧原子、CO、或OOC-R-COO，n表示0或1，R表示二價的有機基)

[化學式 13]

式(5)



[0128] 此處，式(3)中，以X為SO₂或鍵結(聯苯基鍵結)或者n=0為佳，更佳為鍵結(聯苯基鍵結)或者n=0的情況。式(4)中，Y宜為二苯酮型(CO)或鍵結型(聯苯基鍵結)。

[0129] 其中一個合適的實施態樣為，式(2)為來自偏苯三甲酸酐與1,5-萘二異氰酸酯的重複單元、式(3)為來自對苯二甲酸與1,5-萘二異氰酸酯的重複單元、式(4)為來自聯苯四羧酸二酐，或二苯酮四羧酸二酐與1,5-萘二異氰酸酯的重複單元，其含有比宜為式(2)/{式(3)+式(4)+式(5)}=1/99~40/60的莫耳比，且式(3)/式(4)=10/90~90/10的莫耳比。

[0130] 醯亞胺化率愈高愈好，上限為100%。上述聚

醯胺醯亞胺樹脂，可藉由通常的方法來合成。例如異氰酸酯法、胺法(醯氯法、低溫溶液聚合法、室溫溶液聚合法等)等，本發明所使用的聚醯胺醯亞胺樹脂宜為可溶於有機溶劑，如前述般，從剝離強度(接著強度)的信賴性確保等的理由來考量，宜利用異氰酸酯法來製造。另外，工業上，聚合時的溶液可直接塗佈，故為適合。

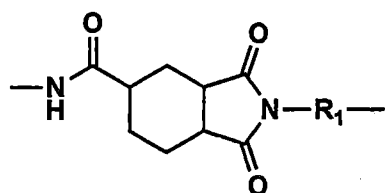
[0131]

(1.2.2)具有式(6)或(7)所表示的構造的聚醯胺醯亞胺合適的聚醯胺醯亞胺樹脂，適合使用含有下述式(6)作為構造單元的化合物。以下針對具有式(6)所表示的構造的化合物作說明。

[0132]

[化學式 14]

式(6)



[0133] (式中，R₁可含有芳香基、環烷基，氮、氧、硫、鹵素)

(聚醯胺醯亞胺樹脂的二胺成分)

另外，二胺成分，可使用對苯二胺、間苯二胺、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯砒、3,3'-二胺基二苯砒、3,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、

3,3'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基二苯酮、3,3'-二胺基二苯酮、3,4'-二胺基二苯酮、2,6-甲苯二胺、2,4-甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、對二甲苯二胺、間二甲苯二胺、1,4-萘二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、2,7-萘二胺、2,2'-雙(4-胺基苯基)丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4-甲基-1,3-苯二胺、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙氧基-4,4'-二胺基聯苯、反-1,4-二胺基環己烷、順-1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷(反/順混合物)、1,3-二胺基環己烷、二環己基甲烷-4,4'-二胺(反體、順體、反/順混合物)、異佛酮二胺、1,4-環己烷雙(甲基胺)、2,5-雙(胺甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺甲基)雙環[2.2.1]庚烷、3,8-雙(胺甲基)三環[5.2.1.0]癸烷、1,3-二胺基金剛烷、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己基胺)、4,4'-亞甲基雙(2-乙基環己基胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基環己基胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基環己基胺)、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、

2,2-雙(4-胺基環己基)六氟丙烷、1,3-丙烷二胺、1,4-四亞甲基二胺、1,5-五亞甲基二胺、1,6-六亞甲基二胺、1,7-七亞甲基二胺、1,8-八亞甲基二胺、1,9-九亞甲基二胺等的單獨或兩種以上的混合物，或可使用與該等對應的二異氰酸酯等的單獨或兩種以上的混合物作為二胺成分。

[0134] 適合使用3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、二環己基甲烷-4,4'-二胺(反體、順體、反/順混合物)、4,4'-二胺基二苯醚、對苯二胺、4-甲基-1,3-苯二胺等的單獨或兩種以上的混合物，或與該等對應的二異氰酸酯等的單獨或兩種以上的混合物作為二胺成分。

[0135] 較適合使用3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、二環己基甲烷-4,4'-二胺(反體、順體、反/順混合物)、4,4'-二胺基二苯醚、4-甲基-1,3-苯二胺等的單獨或兩種以上的混合物，或與該等對應的二異氰酸酯等的單獨或兩種以上的混合物作為二胺成分。

[0136] 更適合使用3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、二環己基甲烷-4,4'-二胺(反體、順體、反/順混合物)、4-甲基-1,3-苯二胺等的單獨或兩種以上的混合物，或與該等對應的二異氰酸酯等的單獨或兩種以上的混合物作為二胺成分。

[0137]

(合適的酸成分、二胺成分的組合)

從薄膜化的程序中的耐熱性、耐溶劑性、耐久性，以及所製造出的聚醯胺醯亞胺薄膜的耐熱性、表面平滑性、

及透明性看來，上述酸成分、二胺成分之中，適合使用以下的成分。

[0138] 酸成分可使用環己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐。可使用以環己烷-1,2,4-三羧酸-1,2-酐為酸成分的聚醯胺醯亞胺樹脂。

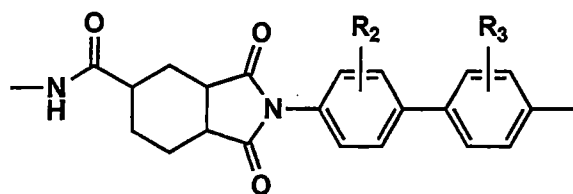
[0139] 二胺成分可使用選自3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯及4-甲基-1,3-苯二胺所構成的群中的至少一種或兩種的化合物，或選自3,3'-二甲基-4,4'-二異氰酸酯聯苯(鄰聯甲苯胺二異氰酸酯)、及4-甲基-1,3-苯二異氰酸酯(甲苯二異氰酸酯)所構成的群中的至少一種或兩種的化合物。

[0140] 另外，合適的聚醯胺醯亞胺樹脂，可使用含有下述式(7)所表示的構造作為構造單元的化合物。

[0141]

[化學式15]

式(7)



[0142] (式中， R_2 、 R_3 分別為氫、碳數1~3之烷基或芳香基，亦可含有氮、氧、硫、鹵素)

此外，將全酸成分定為100莫耳%時，例示的酸成分，宜含有50莫耳%以上100%以下，較佳為含有70莫耳%以上100%以下。另外，將全二胺成分定為100莫耳%時，例示的二胺成分宜含有50莫耳%以上100%以下，較佳為含

有70莫耳%以上100%以下。只要在這樣的範圍，則在薄膜化的程序中的耐熱性、耐久性良好，所得到的聚醯胺醯亞胺薄膜的耐熱性、表面平滑性、及透明性變得特別好。

[0143] 所使用的聚醯胺醯亞胺樹脂的分子量，宜為相當於在N-甲基-2-吡咯烷酮中(聚合物濃度 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$)且在 30°C 下的對數黏度為 0.3 至 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的分子量，較佳為相當於 0.5 至 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的分子量。對數黏度只要在 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上，則在製成薄膜等的成型物時，機械特性充足。另外，若在 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以下，則溶液黏度不會變得過高，成形加工容易進行。

[0144]

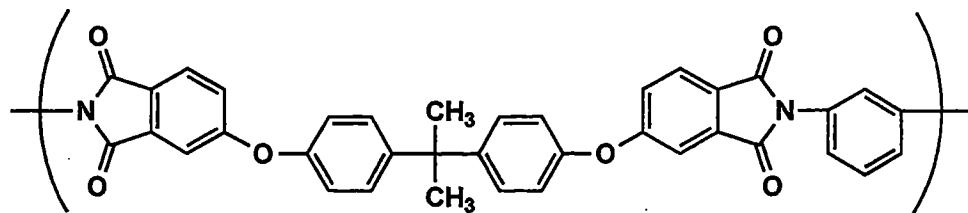
(1.3)聚醯醯亞胺

本發明所使用的聚醯醯亞胺，為構造單元中含有芳香核鍵結及醯亞胺鍵結的熱塑性樹脂，並不受特別限制，具體而言，宜為具有下述式(8)或下述式(9)所表示的構造的重複單元的聚醯醯亞胺。

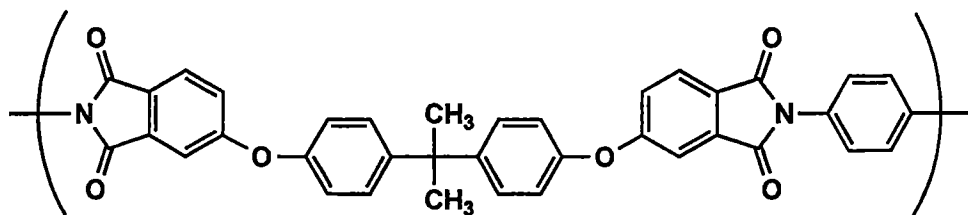
[0145]

[化學式 16]

式(8)



式(9)



[0146] 具有上述式(8)所表示的構造的重複單元的聚醚醯亞胺，可列舉 General Electric 公司製的商品名「Ultem 1000」(玻璃轉移溫度：216℃)、 「Ultem 1010」(玻璃轉移溫度：216℃)，具有上述式(9)所表示的構造的重複單元的聚醚醯亞胺，可列舉「Ultem CRS5001」(玻璃轉移溫度T_g為226℃)，其他的具體例子，可列舉三井化學股份有限公司製的商品名「Aurum PL500AM」(玻璃轉移溫度258℃)等。

[0147] 該聚醚醯亞胺的製造方法並未受到特別限定，通常，具有上述式(8)所表示的構造的非晶性聚醚醯亞胺為4,4'-[亞異丙基雙(對伸苯基氧基)]二酞酸二酐與間苯二胺的聚縮物，另外，具有上述構造式(9)所表示的構造的重複單元的聚醚醯亞胺為4,4'-[亞異丙基雙(對伸苯基氧基)]二酞酸二酐與對苯二胺的聚縮物，並藉由周知的方法來合成。

[0148] 另外，在聚醚醯亞胺中，在不超過本發明之

主旨的範圍，亦可含有醯胺基、酯基、磺醯基等可共聚合的其他單體單元。此外，聚醚醯亞胺可單獨使用一種或組合兩種以上。

[0149]

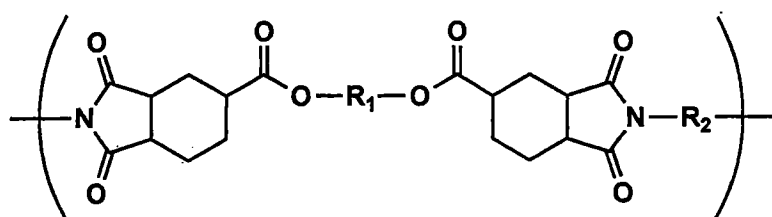
(1.4)聚 酯 醯 亞 胺

本發明所使用的具有醯亞胺構造的樹脂，構造單元中宜含有式(10)所表示之聚酯醯亞胺構造。

[0150]

[化學式 17]

式(10)



[0151] (式(10)中， R_1 表示具有特定構造的2價基， R_2 表示2價鏈式脂肪族基、2價環式脂肪族基或2價芳香族基)

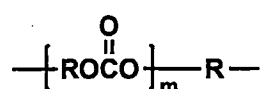
式(10)中， R_1 表示分別具有式(11)、式(12)或式(13)所表示的構造的2價基。

[0152]

(具有式(11)所表示的構造的2價基)

[化學式 18]

式(11)



[0153] 式(11)中， R 表示各個2價的鏈式脂肪族基、

環式脂肪族基或芳香族基，多個R可相同或相異。這些鏈式脂肪族基、環式脂肪族基或芳香族基可單獨使用或組合兩種以上來使用。

[0154] m為1以上的正整數，以2以上為佳，3以上為較佳，4以上為更佳。另外，m的上限不受特別限定，宜為25以下，較佳為20以下，更佳為10以下。在超過25的情況，會有耐熱性降低的傾向。

[0155] 前述鏈式脂肪族基、環式脂肪族基或芳香族基，希望為由「具有2價羥基的鏈式脂肪族化合物」、「具有2價羥基的環式脂肪族化合物」或「具有2價羥基的芳香族化合物」等的二醇所衍生的殘基。另外，亦可為由前述二醇與碳酸酯類或光氣等聚合而得的「聚碳酸酯二醇」所衍生的殘基。

[0156] 「具有2價羥基的鏈式脂肪族化合物」，可使用具有兩個羥基的分支狀、或直鏈狀二醇。可列舉例如伸烷基二醇、聚氧伸烷基二醇、聚酯二醇、聚己內酯二醇等。將可作為「具有2價羥基的鏈式脂肪族化合物」使用之具有兩個羥基的分支狀或直鏈狀二醇列舉如下。

[0157] 伸烷基二醇，可列舉例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇等。

[0158] 聚氧伸烷基二醇，可列舉例如二羥甲基丙酸

(2,2-雙(羥甲基)丙酸)、二羥甲基丁酸(2,2-雙(羥甲基)丁酸)、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇、聚氧四亞甲基二醇、四亞甲基二醇與新戊二醇的隨機共聚物等。宜為聚氧四亞甲基二醇。

[0159] 聚酯二醇，可列舉例如使以下所例示的多元醇與多元酸反應所得到的聚酯二醇等。

[0160] 聚酯二醇所使用的「多元醇成分」，可任意使用各種多元醇。例如可使用乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、環己烷甲醇、新戊基羥基叔戊酸酯、雙酚A的環氧乙烷加成物及環氧丙烷加成物、加氫雙酚A的環氧乙烷加成物及環氧丙烷加成物、1,9-壬二醇、2-甲基辛二醇、1,10-十二烷二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、三環癸烷甲醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等的聚醚多元醇等。

[0161] 聚酯二醇所使用的「多元酸成分」，可使用任意各種多元酸。例如可使用對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,2'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、4-甲基-1,2-環己烷二羧酸、二聚物酸等的脂肪族或脂環族二鹽基酸。

[0162] 聚酯二醇的市售品，具體而言，可列舉ODX-688(DIC股份有限公司製的脂肪族聚酯二醇：己二酸/新戊二醇/1,6-己二醇，數量平均分子量約2000)、Vylon(註冊商標)220(東洋紡股份有限公司製的聚酯二醇，數量平均分子量約2000)等。

[0163] 聚己內酯二醇，可列舉例如使 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯等的內酯類開環加成反應所得到的聚己內酯二醇等。

[0164] 上述「具有2價羥基的鏈式脂肪族化合物」可單獨使用或組合兩種以上來使用。

[0165] 「具有2價羥基的環式脂肪族化合物」或「具有2價羥基的芳香族化合物」，可使用「芳香環或環己烷環中具有兩個羥基的化合物」、「2個酚或脂環式醇以2價官能基鍵結的化合物」、「在聯苯構造的兩個核各具有一個羥基的化合物」、「在萘骨架具有兩個羥基的化合物」等。

[0166] 「在芳香環或環己烷環具有兩個羥基的化合物」，可使用氫醌、2-甲基氫醌、間苯二酚、兒茶酚、2-苯基氫醌、環己烷二甲醇、三環癸烷甲醇、1,4-二羥基環己烷、1,3-二羥基環己烷、1,2-二羥基環己烷、1,3-金剛烷二醇、二環戊二烯的2水合物、2,3-二羥基安息香酸、2,4-二羥基安息香酸、2,5-二羥基安息香酸、2,6-二羥基安息香酸、3,4-二羥基安息香酸、3,5-二羥基安息香酸等的含有羧基的二醇等。

[0167] 「2個酚」或「脂環式醇以2價官能基鍵結的化合物」的例子，可使用4,4'-二羥基二苯醚、4,4'-二羥基二苯砜、4,4'-(9-亞苐基)二酚、4,4'-二羥基二環己基醚、4,4'-二羥基二環己基砜、雙酚A、雙酚F、氫化雙酚A、氫化雙酚F等。

[0168] 另外，「聯苯構造的兩個核各具有一個羥基的化合物」的例子，可使用4,4'-聯苯二酚、3,4'-聯苯二酚、2,2'-聯苯二酚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-聯苯二酚等。

[0169] 「萘骨架具有兩個羥基的化合物」的例子，可使用2,6-萘二醇、1,4-萘二醇、1,5-萘二醇、1,8-萘二醇等。

[0170] 前述二醇的數量平均分子量宜為100以上30000以下，較佳為150以上20000以下，更佳為200以上10000以下。在數量平均分子量未滿100的情況，無法充分發揮低吸濕性、柔軟性，另外，若大於30000，則會有無法藉由「二醇」的組成、構造、後述說明的二胺成分(或異氰酸酯成分)的組成、構造充分發揮相分離，機械特性、無色透明性的情形。

[0171] 聚碳酸酯二醇可為骨架中具有上述多種伸烷基的聚碳酸酯二醇(共聚合聚碳酸酯二醇)。可列舉例如2-甲基-1,8-辛二醇與1,9-壬二醇的組合、3-甲基-1,5-戊二醇與1,6-己二醇的組合、可由1,5-戊二醇與1,6-己二醇的組合等所合成出的共聚合聚碳酸酯二醇等。宜為可由2-甲基-1,8-辛二醇與1,9-壬二醇的組合所合成出的共聚合聚碳酸

酯二醇。這些聚碳酸酯二醇可併用兩種以上。

[0172] 所可使用聚碳酸酯二醇的市售品，可列舉 KURARAY股份有限公司製的 Kuraray Polyol C系列、旭化成 Chemicals股份有限公司的 DURANOL系列等。可列舉例如 Kuraray Polyol C-1015N、Kuraray Polyol C-1065N(KURARAY股份有限公司製的碳酸酯二醇：2-甲基-1,8-辛二醇/1,9-壬二醇、數量平均分子量約1000)、Kuraray Polyol C-2015N、Kuraray Polyol C2065N(KURARAY股份有限公司製的碳酸酯二醇：2-甲基-1,8-辛二醇/1,9-壬二醇、數量平均分子量約2000)、Kuraray Polyol C-1050、Kuraray Polyol C-1090(KURARAY股份有限公司製碳酸酯二醇：3-甲基-1,5-戊二醇/1,6-己二醇、數量平均分子量約1000)、Kuraray Polyol C-2050、Kuraray Polyol C-2090(KURARAY股份有限公司製碳酸酯二醇：3-甲基-1,5-戊二醇/1,6-己二醇、數量平均分子量約2000)、DURANOL-T5650E(旭化成 Chemicals股份有限公司製的聚碳酸酯二醇：1,5-戊二醇/1,6-己二醇、數量平均分子量約500)、DURANOL-T5651(旭化成 Chemicals股份有限公司製的聚碳酸酯二醇：1,5-戊二醇/1,6-己二醇、數量平均分子量約1000)、DURANOL-T5652(旭化成 Chemicals股份有限公司製的聚碳酸酯二醇：1,5-戊二醇/1,6-己二醇、數量平均分子量約2000)等。合適者可列舉 Kuraray Polyol C-1015N等。

[0173] 聚碳酸酯二醇的製造方法，可列舉原料二醇

與碳酸酯類的酯交換、原料二醇與光氣的脫氯化氫反應。作為原料的碳酸酯，可列舉例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等的碳酸二烷酯；碳酸二苯基酯等的碳酸二芳香基酯；及碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等的碳酸仲烷基酯。

[0174]

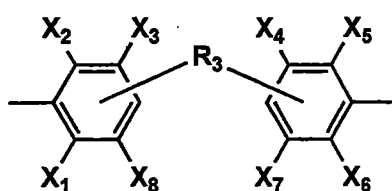
(具有式(12)所表示的構造的2價基)

針對具有式(12)所表示的構造的2價基作說明。

[0175]

[化學式 19]

式(12)



[0176] 式(12)中， R_3 表示直接鍵結、伸烷基($-C_nH_{2n}-$)、全氟伸烷基($-C_nF_{2n}-$)、醚鍵($-O-$)、酯鍵($-COO-$)、羰基($-CO-$)、磺醯基($-S(=O)_2-$)、亞磺醯基($-SO-$)、硫基($-S-$)、碳酸酯基($-OCOO-$)、或亞苐基。 n 為1以上的正整數。 n 的上限不受特別限定，宜為10以下，較佳為5以下，更佳為3以下。 $X_1 \sim X_8$ 分別可相同或相異，分別表示氫、鹵素或烷基。

[0177] 具有式(12)所表示的構造的2價基的具體例子，可列舉二苯醚骨架、二苯硫骨架、9-亞苐基二酚骨架、雙酚A骨架、雙酚F骨架、雙酚A的環氧乙烷加成物骨架或雙酚A的環氧丙烷加成物骨架、聯苯骨架、蔡骨架

等，並未受到特別限定。

[0178] 前述骨架，宜為由式(12)的兩個苯環中各具有一個羟基的化合物所衍生的殘基。具有式(12)所表示的構造的2價基的原料，可使用4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-(9-亞苈基)二酚、雙酚A、雙酚F、雙酚A的環氧乙烷加成物、雙酚A的環氧丙烷加成物、4,4'-聯苯二酚、3,4'-聯苯二酚、2,2'-聯苯二酚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-聯苯二酚、2,6-萘二醇、1,4-萘二醇、1,5-萘二醇或1,8-萘二醇等。

[0179] 宜為4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-(9-亞苈基)二酚或雙酚A的環氧乙烷加成物。更佳為4,4'-二羟基二苯醚或雙酚A的環氧乙烷加成物。

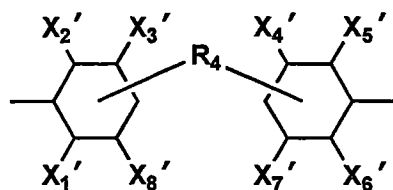
[0180] 這些化合物可單獨使用或組合兩種以上來使用。藉由使用這些原料，可在式(10)的 R_1 位導入前述二苯醚骨架等。

[0181]

(具有式(13)所表示的構造的2價基)

[化學式 20]

式(13)



[0182] 式(13)中， R_4 表示直接鍵結、伸烷基($-C_nH_{2n}-$)、全氟伸烷基($-C_nF_{2n}-$)、醚鍵($-O-$)、酯鍵($-COO-$)、羰基

(-CO-)、磺醯基(-S(=O)₂-)、亞磺醯基(-SO-)、硫基(-S-)、碳酸酯基(-OCOO-)、或亞苐基。 n 為1以上的正整數。 n 的上限不受特別限定，宜為10以下，較佳為5以下，更佳為3以下。 $X_1' \sim X_8'$ 分別可相同或相異，分別表示氫、鹵素或烷基。

[0183] 具有式(13)所表示的構造的2價基的具體例子，可列舉二環己基醚骨架、二環己基砜骨架、氫化雙酚A骨架、氫化雙酚F骨架、氫化雙酚A的環氧乙烷加成物骨架或氫化雙酚A的環氧丙烷加成物骨架等，並未受到特別限定。

[0184] 前述骨架，宜為由在式(13)的兩個環己烷環中各具有一個羥基的化合物所衍生的殘基。具有式(13)所表示的構造的2價基的原料，可使用4,4'-二羥基二環己基醚、4,4'-二羥基二環己基砜、氫化雙酚A、氫化雙酚F、氫化雙酚A的環氧乙烷加成物或氫化雙酚A的環氧丙烷加成物等。

[0185] 宜為4,4'-二羥基二環己基醚或4,4'-二羥基二環己基砜。

[0186] 這些化合物可單獨使用或組合兩種以上來使用。藉由使用這些原料，可在式(10)的R₁位導入前述二環己基醚骨架等。

[0187] 式(10)的構造，例如可使環己烷三羧酸酐的鹵化物與二醇類反應，得到含有酯基的四羧酸二酐，接下來使該含有酯基的四羧酸二酐與二胺或二異氰酸酯等進行縮

合反應(聚醯亞胺化)而得到。

[0188]

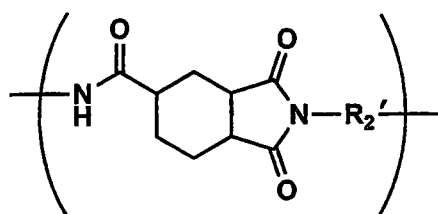
(具有式(14)所表示的構造的2價基)

聚醯醯亞胺樹脂，在構造單元中可進一步含有式(14)所表示的構造。

[0189]

[化學式21]

式(14)



[0190] 針對式(10)的 R_2 及式(14)的 R_2' 作說明。 R_2 及 R_2' 只要各自獨立地為2價鏈式脂肪族基、2價環式脂肪族基或2價芳香族基，則不受特別限定。這些「2價鏈式脂肪族基」、「2價環式脂肪族基」、「2價芳香族基」可單獨使用或組合兩種以上來使用。

[0191] R_2 宜為具有下述式(15)所表示的構造的2價基， R_2' 宜為具有下述式(16)所表示的構造的2價基。

[0192]

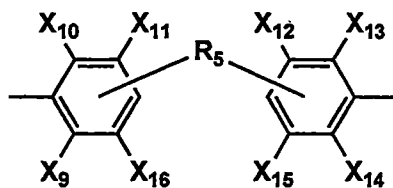
(具有式(15)所表示的構造的2價基)

從耐熱性、柔軟性、低吸濕性的平衡等看來，前述式(10)中的 R_2 宜為具有式(15)所表示的構造的2價基。

[0193]

[化學式 22]

式(15)



[0194] 式(15)中， R_5 表示直接鍵結、伸烷基($-C_nH_{2n}-$)、全氟伸烷基($-C_nF_{2n}-$)、醚鍵($-O-$)、酯鍵($-COO-$)、羰基($-CO-$)、磺醯基($-S(=O)_2-$)、亞磺醯基($-SO-$)或硫基($-S-$)。 n 宜為1以上10以下的正整數，較佳為1以上5以下，更佳為1以上3以下。 $X_9 \sim X_{16}$ 可相同或相異，分別表示氫、鹵素或烷基。

[0195]

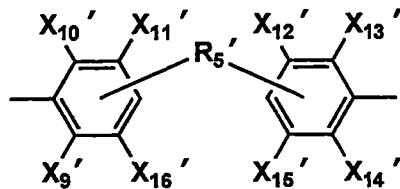
(具有式(16)所表示的構造的2價基)

從耐熱性、柔軟性、低吸濕性的平衡等的觀點看來，前述式(14)中的 R_2' 宜為具有式(16)所表示的構造的2價基。

[0196]

[化學式 23]

式(16)



[0197] 式(16)中， R_5' 表示直接鍵結、伸烷基($-C_nH_{2n}-$)、全氟伸烷基($-C_nF_{2n}-$)、醚鍵($-O-$)、酯鍵($-COO-$)、羰基($-CO-$)、磺醯基($-S(=O)_2-$)、亞磺醯基($-SO-$)或硫基($-S-$)。

n 宜為1以上10以下的正整數，較佳為1以上5以下，更佳為1以上3以下。 $X_9' \sim X_{16}'$ 可相同或相異，分別表示氫、鹵素或烷基。

[0198] 在式(10)及式(14)之中，為了將「2價鏈式脂肪族基」、「2價環式脂肪族基」或「2價芳香族基」導入式(10)的 R_2 位及式(14)的 R_2' 位，宜使用分別對應的二胺成分或二異氰酸酯成分。亦即，藉由適當地選擇「芳香族二胺或與其對應的芳香族二異氰酸酯」、「環式脂肪族二胺或與其對應的環式脂肪族二異氰酸酯」、「鏈式脂肪族二胺或與其對應的鏈式脂肪族二異氰酸酯」，可得到耐熱性、柔軟性、低吸濕性優異的聚酯醯亞胺樹脂。

[0199] 式(10)的 R_2 及式(14)的 R_2' 的二胺成分或與其對應的二異氰酸酯成分可相同或相異。如果是依照後述合適的製造方法，則宜為相同。

[0200] 針對以 R_2 及 R_2' 為基本骨架的二胺成分或與其對應的二異氰酸酯成分作說明。

[0201] 「芳香族二胺或與其對應的芳香族二異氰酸酯」，具體而言，若以二胺化合物為例，則可列舉2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、對苯二胺、間苯二胺、2,4-二胺基甲苯、2,5-二胺基甲苯、2,4-二胺基二甲苯、2,4-二胺基杜烯、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-亞甲基雙(2-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-乙苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙苯胺)、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、2,4'-二胺基

二苯醚、4,4'-二胺基二苯砜、3,3'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯酮、3,3'-二胺基二苯酮、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、對二甲苯二胺、間二甲苯二胺、1,4-萘二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、2,7-萘二胺、聯苯胺、3,3'-二羥基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙氧基-4,4'-二胺基聯苯、鄰聯甲苯胺、間聯甲苯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砜、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-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、二胺基聯三苯等。另外，該等可併用兩種以上。

[0202] 另外，「環式脂肪族二胺或與其對應的環式脂肪族二異氰酸酯」，若以二胺化合物為例，則可列舉反-1,4-二胺基環己烷、順-1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷(反/順混合物)、1,3-二胺基環己烷、4,4'-亞甲基雙(環己基胺)(反體、順體、反/順混合物)、異佛酮二胺、1,4-環己烷雙(甲基胺)、2,5-雙(胺甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺甲基)雙環[2.2.1]庚烷、3,8-雙(胺甲基)三環[5.2.1.0]癸烷、1,3-二胺基金剛烷、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己基

胺)、4,4'-亞甲基雙(2-乙基環己基胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基環己基胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基環己基胺)、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、2,2-雙(4-胺基環己基)六氟丙烷等。另外，該等可併用兩種以上。

[0203] 「鏈式脂肪族二胺或與其對應的鏈式脂肪族二異氰酸酯」，若以二胺化合物為例，則可列舉1,3-丙烷二胺、1,4-四亞甲基二胺、1,5-五亞甲基二胺、1,6-六亞甲基二胺、1,7-七亞甲基二胺、1,8-八亞甲基二胺、1,9-九亞甲基二胺等。另外，該等可併用兩種以上。

[0204] 從耐熱性、柔軟性、低吸濕性的平衡等的觀點看來，適合作為式(10)中的 R_2 及式(14)中的 R_2' 之二胺成分或與其對應的二異氰酸酯成分的成分，若以二胺化合物為例，則為對苯二胺、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、1,5-萘二胺、鄰聯甲苯胺、二胺基聯三苯、4,4'-亞甲基雙(環己基胺)、異佛酮二胺等所衍生的殘基。較佳為4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、1,5-萘二胺、鄰聯甲苯胺，更佳為4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、鄰聯甲苯胺。最佳為4,4'-二胺基二苯基甲烷、鄰聯甲苯胺所衍生的殘基。

[0205] 從薄膜的透明性優異、及與硬化樹脂層的密著性優異的觀點看來，本發明所關連的聚醯亞胺中，宜含有氟化聚醯亞胺。在薄膜中氟的含有率，在以1~40質量%的範圍含有時，本發明的效果大，而為較佳。

[0206]

< 聚醯亞胺薄膜的物性 >

(總透光率)

本發明所關連的聚醯亞胺薄膜為透明的聚醯亞胺薄膜，透明性的標準宜為總透光率在80%以上。以85%以上為較佳，90%以上為更佳。總透光率愈高，透明性愈高，故為適合。總透光率在80%以上的數值記載，代表其合適的範圍。若總透光率在80%以上，則會有薄膜的透明性高，在各種顯示裝置表面構件適用的範圍廣這樣的優點。

[0207] 薄膜試樣的總透光率，可對於1枚在23℃、55%RH的空調室調濕24小時的薄膜試樣，依據JIS K 7375-2008進行測定。測定是使用日立High Technologies股份有限公司的分光光度計U-3300，可測定可見光區(400～700nm的範圍)的穿透率。

[0208] 為了使總透光率在80%以上，可藉由選擇上述聚醯亞胺的種類來進行調整。

[0209]

(黃色指數值(YI值))

本發明之薄膜為無色的聚醯亞胺薄膜，無色的標準宜為黃色指數值(YI值)在4.0以下。較佳為在0.3～2.0的範圍內，特佳為0.3～1.6的範圍內。黃色指數值(YI值)愈小，著色愈少，故為適合。黃色指數值(YI值)在4.0以下的數值記載，代表其合適的範圍。若黃色指數值(YI值)在4.0以下，則會有薄膜的透明性良好，作為光學用途的薄膜，在各種顯示裝置表面構件適用的範圍廣這樣的優點。

[0210] 前述 YI 之值可藉由選擇上述聚醯亞胺的種類來調整。

[0211] 黃色指數值可依據 JIS K 7103 所規範的薄膜的 YI (黃色指數：泛黃的指數) 而求得。

[0212] 黃色指數值的測定方法，是先製作出薄膜的樣品，使用日立 High Technologies 股份有限公司的分光光度計 U-3300 與附屬的彩度計算程式等，求得 JIS Z8701 所規範的光源色的三刺激值 X、Y、Z，依據下式的定義求得黃色指數值。

[0213]

$$\text{黃色指數 (YI)} = 100(1.28X - 1.06Z)/Y$$

(溶解度)

本發明之聚醯亞胺薄膜，在 25℃ 下相對於二氯甲烷 100g 的溶解度 (溶解的極限量) 宜為 1g 以上。溶解度只要在 1g 以上，則容易藉由溶液澆鑄法來製造。溶解度愈大，愈容易利用溶液澆鑄法來製造，故為適合。溶解度為 1g 以上的數值記載，代表其合適的範圍。另外，聚醯亞胺薄膜所含的聚醯亞胺，在 25℃ 下相對於二氯甲烷 100g 的溶解度 (溶解的極限量) 係以 1g 以上為較佳。

[0214]

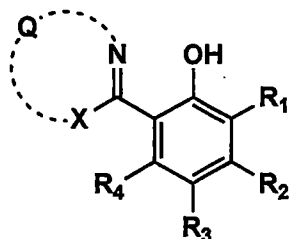
< 一般式 (1) 所表示的化合物 >

本發明所關連的聚醯亞胺薄膜，為了改良與硬化樹脂層的密著性，而含有一般式 (1) 所表示的化合物。

[0215]

[化學式 24]

一般式(1)



(式中，X表示雜原子或碳原子，Q表示與氮原子及X一起形成芳香族雜環所必要的原子群，R₁~R₄分別表示氫原子或取代基)

X表示雜原子或碳原子，Q表示與氮原子及X一起形成芳香族雜環所必要的原子群，該芳香族雜環亦可具有取代基。

[0216] 芳香族雜環，一般而言，為不飽和雜環，宜為具有最多雙鍵的雜環。雜環係以5員環、6員環或7員環為佳，5員環或6員環為更佳。雜環的雜原子係以N、S或O為佳，N為特佳。具有芳香族性的雜環，宜為吡咯環、吡啶環、咪唑環、1,2,3-三唑環、1,2,4-三唑環、1,3,5-三嗪環。尤其宜為1,1,5-三唑環、1,2,4-三唑環、1,3,5-三嗪環。

[0217] 雜環基亦可具有取代基，存在多個的情況，可相同或相異，亦可形成環。R₁~R₄的取代基、及上述雜環基的取代基的例子可適用下述的基。

[0218] 可列舉鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷基(宜為碳數1~30之烷基，例如甲基、

乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基)、環烷基(宜為碳數3~30之經取代或未取代的環烷基，例如環己基、環戊基、4-正十二烷基環己基)、雙環烷基(宜為碳數5~30之經取代或未取代的雙環烷基，亦即，由碳數5~30之雙環烷去除一個氫原子的1價基。例如雙環[1,2,2]庚烷-2-基、雙環[2,2,2]辛烷-3-基)、烯基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的烯基，例如乙烯基、芳香基)、環烯基(宜為碳數3~30之經取代或未取代的環烯基，亦即由碳數3~30之環烯烴去除一個氫原子的1價基。例如2-環戊烯-1-基、2-環己烯-1-基)、雙環烯基(取代或未取代的雙環烯基，宜為碳數5~30之經取代或未取代的雙環烯基，亦即由具有1個雙鍵的雙環烯烴去除一個氫原子的1價基。例如雙環[2,2,1]庚-2-烯-1-基、雙環[2,2,2]辛-2-烯-4-基)、炔基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的炔基，例如乙炔基、炔丙基)、芳香基(宜為碳數6~30之經取代或未取代的芳香基，例如苯基、對甲苯基、萘基)、雜環基(宜為由5或6員之經取代或未取代的芳香族或非芳香族雜環化合物去除1個氫原子的1價基，更佳為碳數3~30之5或6員的芳香族雜環基。例如2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基)、氰基、羥基、硝基、羧基、烷氧基(宜為碳數1~30之經取代或未取代的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基)、芳香氧基(宜為碳數6~30之經取代或未取代的芳香氧基，例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-第三丁基

苯氧基、3-硝基苯氧基、2-十四醯基胺基苯氧基)、矽氧基(宜為碳數3~20之矽氧基，例如三甲基矽氧基、第三丁基二甲基矽氧基)、雜環氧基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的雜環氧基、1-苯基四唑-5-氧基、2-四氫吡喃氧基)、醯氧基(宜為甲醯氧基、碳數2~30之經取代或未取代的烷基羰氧基、碳數6~30之經取代或未取代的芳香基羰氧基，例如甲醯氧基、乙醯氧基、特戊醯氧基、硬脂醯氧基、苯甲醯氧基、對甲氧基苯基羰氧基)、胺甲醯氧基(宜為碳數1~30之經取代或未取代的胺甲醯氧基，例如N,N-二甲基胺甲醯氧基、N,N-二乙基胺甲醯氧基、嗎啉基羰氧基、N,N-二正辛基胺基羰氧基、N-正辛基胺甲醯氧基)、烷氧羰氧基(宜為碳數2~30之經取代或未取代烷氧羰氧基，例如甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基、第三丁氧基羰氧基、正辛基羰氧基)、芳香氧基羰氧基(宜為碳數7~30之經取代或未取代的芳香氧基羰氧基，例如苯氧基羰氧基、對甲氧基苯氧基羰氧基、對正十六烷氧基苯氧基羰氧基)、胺基(宜為胺基、碳數1~30之經取代或未取代的烷基胺基、碳數6~30之經取代或未取代的苯胺基，例如胺基、甲胺基、二甲基胺基、苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯基胺基)、醯胺基(宜為甲醯胺基、碳數1~30之經取代或未取代的烷基羰基胺基、碳數6~30之經取代或未取代的芳香基羰基胺基，例如甲醯胺基、乙醯基胺基、特戊醯胺基、月桂醯胺基、苯甲醯胺基)、胺基羰基胺基(宜為碳數1~30之經取代或未取代的胺基羰基胺基，例如胺甲醯

基胺基、N,N-二甲基胺基羰基胺基、N,N-二乙基胺基羰基胺基、嗎啉基羰基胺基)、烷氧羰基胺基(宜為碳數2~30之經取代或未取代烷氧羰基胺基,例如甲氧基羰基胺基、乙氧基羰基胺基、第三丁氧基羰基胺基、正十八烷氧基羰基胺基、N-甲基-甲氧基羰基胺基)、芳香氧基羰基胺基(宜為碳數7~30之經取代或未取代的芳香氧基羰基胺基,例如苯氧基羰基胺基、對氯苯氧基羰基胺基、間正辛氧基苯氧基羰基胺基)、胺磺醯胺基(宜為碳數0~30之經取代或未取代的胺磺醯胺基,例如胺磺醯胺基、N,N-二甲基胺基磺醯胺基、N-正辛基胺基磺醯胺基)、烷基及芳香基磺醯胺基(宜為碳數1~30之經取代或未取代的烷基磺醯胺基、碳數6~30之經取代或未取代的芳香基磺醯胺基,例如甲基磺醯胺基、丁基磺醯胺基、苯基磺醯胺基、2,3,5-三氯苯基磺醯胺基、對甲基苯基磺醯胺基)、巯基、烷硫基(宜為碳數1~30之經取代或未取代的烷硫基,例如甲硫基、乙硫基、正十六烷硫基)、芳香基硫代基(宜為碳數6~30之經取代或未取代的芳香基硫代基,例如苯硫基、對氯苯硫基、間甲氧基苯硫基)、雜環硫代基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的雜環硫代基,例如2-苯并噻唑基硫代基、1-苯基四唑-5-基硫代基)、胺磺醯基(宜為碳數0~30之經取代或未取代的胺磺醯基,例如N-乙基胺磺醯基、N-(3-十二烷氧基丙基)胺磺醯基、N,N-二甲基胺磺醯基、N-乙醯基胺磺醯基、N-苯甲醯基胺磺醯基、N-(N'苯基胺甲醯基)胺磺醯基)、磺酸基、烷基及芳香基亞磺醯基(宜為碳

數1~30之經取代或未取代的烷基亞磺醯基、6~30之經取代或未取代的芳香基亞磺醯基，例如甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、苯基亞磺醯基、對甲基苯基亞磺醯基)、烷基及芳香基磺醯基(宜為碳數1~30之經取代或未取代的烷基磺醯基、6~30之經取代或未取代的芳香基磺醯基，例如甲基磺醯基、乙基磺醯基、苯基磺醯基、對甲基苯基磺醯基)、醯基(宜為甲醯基、碳數2~30之經取代或未取代的烷基羰基、碳數7~30之經取代或未取代的芳香基羰基，例如乙醯基、特戊醯基苯甲醯基)、芳香氧基羰基(宜為碳數7~30之經取代或未取代的芳香氧基羰基，例如苯氧基羰基、鄰氯苯氧基羰基、間硝基苯氧基羰基、對第三丁基苯氧基羰基)、烷氧羰基(宜為碳數2~30之經取代或未取代烷氧羰基，例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、第三丁氧基羰基、正十八烷氧基羰基)、胺甲醯基(宜為碳數1~30之經取代或未取代的胺甲醯基，例如胺甲醯基、N-甲基胺甲醯基、N,N-二甲基胺甲醯基、N,N-二正辛基胺甲醯基、N-(甲基磺醯基)胺甲醯基)、芳香基及雜環偶氮基(宜為碳數6~30之經取代或未取代的芳香基偶氮基、碳數3~30之經取代或未取代的雜環偶氮基，例如苯偶氮基、對氯苯偶氮基、5-乙基硫代-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基)、醯亞胺基(宜為N-琥珀醯亞胺基、N-酞醯亞胺基)、膦基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的膦基，例如二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基)、氧膦基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的氧膦基，例如氧膦基、二辛氧基氧膦基、二乙

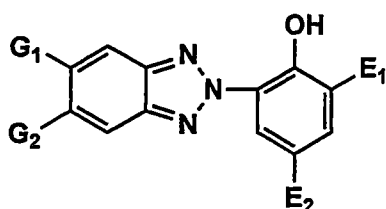
氧基氧磷基)、氧磷基氧基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的氧磷基氧基,例如二苯氧基氧磷基氧基、二辛氧基氧磷基氧基)、氧磷基胺基(宜為碳數2~30之經取代或未取代的氧磷基胺基,例如二甲氧基氧磷基胺基、二甲基胺基氧磷基胺基)、甲矽烷基(宜為碳數3~30之經取代或未取代的甲矽烷基,例如三甲基甲矽烷基、第三丁基二甲基甲矽烷基、苯基二甲基甲矽烷基)。

[0219] 具有一般式(1)所表示的構造的化合物中,前述雜環宜為1,2,3-三唑環,並且宜為以下的一般式(2)所表示的苯并三唑系化合物。

[0220]

[化學式25]

一般式(2)



[0221] 式中, G₁表示氫原子。G₂表示氫原子、氟基、氯原子、氟原子、-CF₃基、-CO-G₃基、E₃SO-基或E₃SO₂-基。

[0222] G₃表示碳原子數1至24之直鏈狀或支鏈狀烷基、碳原子數2至18之直鏈狀或支鏈狀烯基、碳原子數5至12之環烷基、碳原子數7至15之苯烷基、苯基、或苯環上經1個至4個碳原子數1至4之烷基取代的前述苯基或前述苯烷基。

[0223] E_1 表示碳原子數7至15之苯烷基、苯基、或苯環上經1個至4個碳原子數1至4之烷基取代的前述苯基或前述苯烷基。

[0224] E_2 表示碳原子數1至24之直鏈狀或支鏈狀烷基、碳原子數2至18之直鏈狀或支鏈狀烯基、碳原子數5至12之環烷基、碳原子數7至15之苯烷基、苯基、或苯環上經1個至3個碳原子數1至4之烷基取代的前述苯基或前述苯烷基。

[0225] 或 E_2 表示經1個或更多的-OH基、-OCOE₁₁基、-OE₄基、-NCO基、-NH₂基、-NHCOE₁₁基、-NHE₄基或-N(E₄)₂基、或該等的混合物(前述式中， E_4 表示碳原子數1至24之直鏈狀或支鏈狀烷基)取代的碳原子數1至24之前述烷基或碳原子數2至18之前述烯基；或被1個或更多的-O-基、-NH-基、或-NE₄-基、或該等的混合物中斷，而且未取代或可經1個或更多的-OH基、-OE₄基或-NH₂基、或該等的混合物取代之前述烷基或前述烯基。

[0226] E_{11} 表示氫原子、碳原子數1~18之直鏈狀或支鏈狀伸烷基、碳原子數5~12之環烷基、碳原子數2~18之直鏈狀或支鏈狀烯基、碳原子數6~14之芳香基或碳原子數7~15之芳烷基。

[0227] E_3 表示碳原子數1至20之烷基、碳原子數2至20之羥烷基、碳原子數3至18之烯基、碳原子數5至12之環烷基、碳原子數7至15之苯烷基、碳原子數6至10之芳香基或經1個或2個碳原子數1至4之烷基取代的前述芳香基、或

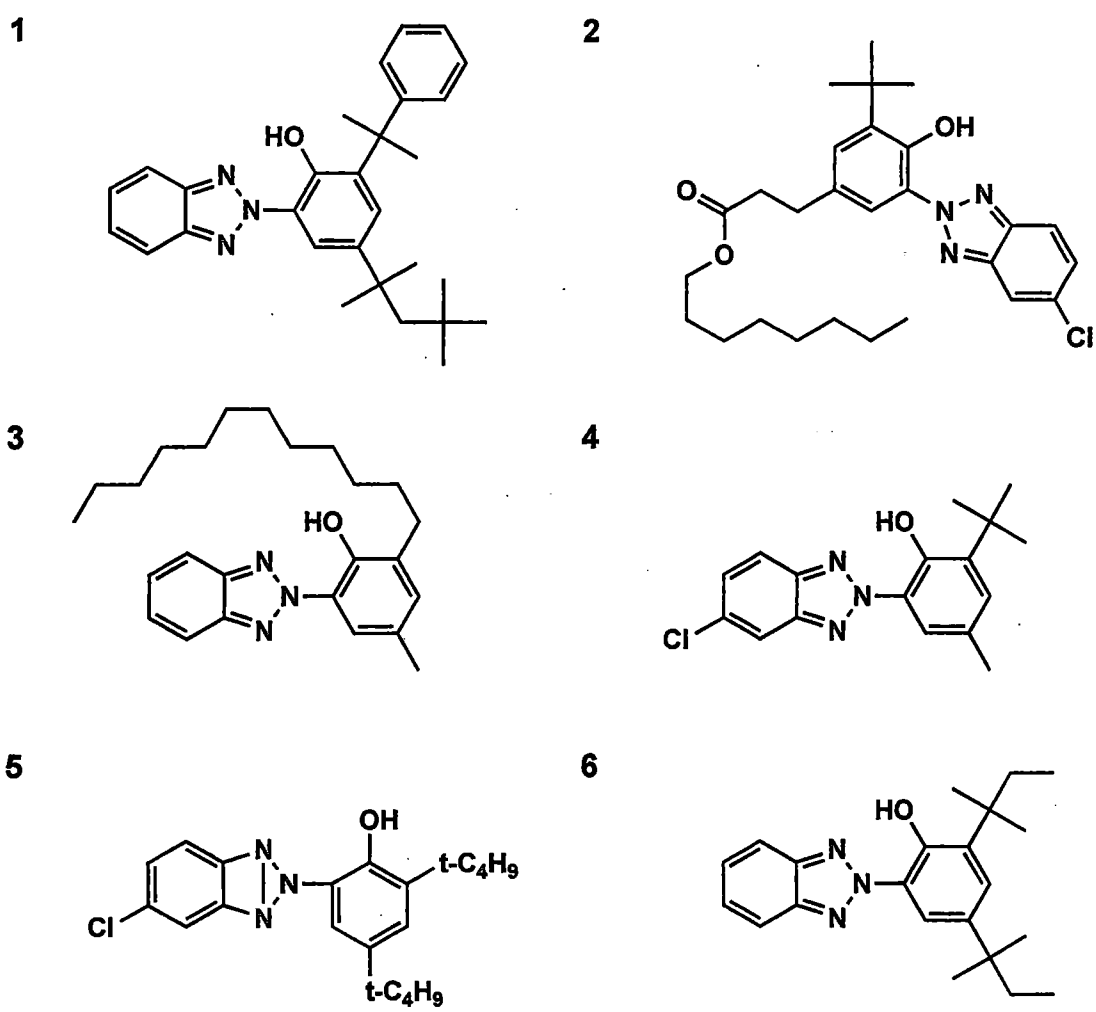
1,1,2,2-四氫全氟烷基(此基的全氟烷基部分由6個至16個碳原子所構成)]所表示的化合物，或一般式(2)[式中， G_1 表示氫原子， G_2 表示氯原子、氟原子、 $-CF_3$ 基、 E_3SO -基或 E_3SO_2 -基， E_1 表示氫原子或碳原子數1至24之直鏈狀或支鏈狀烷基， E_2 表示與上述之中所定義的基團相同的意思，並且 E_3 為碳原子數1至7之直鏈狀或支鏈狀烷基所表示的化合物。

[0228] 在本發明中特別適合使用的苯并三唑化合物，是在具有一般式(1)所表示的構造的化合物之中， $R_1 \sim R_4$ 的至少一個取代基具有芳香環的化合物。

[0229] 以下，將本發明中合適的苯并三唑系化合物的具體例表示於下述的例示化合物1~6，然而並不受其限定。

[0230]

[化學式 26]



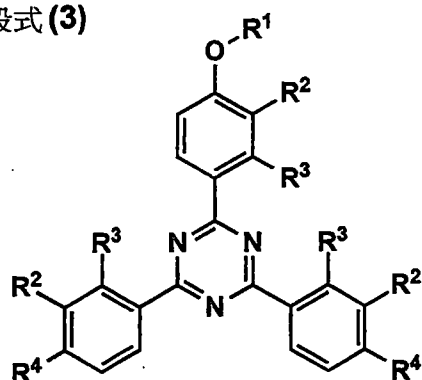
[0231] 上述苯并三唑系化合物的例示化合物例之中，最合適的化合物為上述例示化合物1。

[0232] 另外，本發明所關連的具有一般式(1)所表示的構造的化合物中，宜為前述雜環具有1,3,5-三嗪環的化合物，合適的化合物為以下的一般式(3)所表示的化合物。

[0233]

[化學式 27]

一般式 (3)



[0234] 式中， R^1 表示碳原子數1~12之直鏈或分支之烷基、碳原子數3~8之環烷基、碳原子數3~8之烯基、碳原子數6~18之芳香基、碳原子數7~18之烷基芳香基或碳原子數7~18之芳香基烷基。但是，這些烷基、環烷基、烯基、芳香基、烷基芳香基或芳香基烷基，可經羥基、鹵素原子、碳原子數1~12之烷基或碳原子數1~12之烷氧基取代，或可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、醯胺基或亞胺基中斷。另外，前述取代及中斷亦可加以組合。 R^2 表示氫原子、碳原子數1~8之烷基或碳原子數3~8之烯基， R^3 至少一個為羥基，在並非羥基的情況，表示氫原子， R^4 表示氫原子或 $-O-R^1$ 。

[0235] 本發明所關連的前述一般式(3)的 R^1 所表示之碳原子數1~12之直鏈或分支之烷基，可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第二戊基、己基、庚基、正辛基、異辛基、第三辛基、2-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等的直鏈或分支之烷基。

[0236] 前述一般式(3)的 R^1 所表示之碳原子數3~8之環烷基，可列舉例如環丙基、環戊基、環己基、環庚基等。

[0237] 前述一般式(3)的 R^1 所表示之碳原子數6~18之芳香基或碳原子7~18之烷基芳香基，可列舉例如苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙烯基苯基、3-異丙基苯基、4-異丙基苯基、4-丁基苯基、4-異丁基苯基、4-第三丁基苯基、4-己基苯基、4-環己基苯基、4-辛基苯基、4-(2-乙基己基)苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,4-二第三丁基苯基、2,5-二第三丁基苯基、2,6-二第三丁基苯基、2,4-二第三戊基苯基、2,5-二第三戊基苯基、2,5-二第三特別可列舉例如苄基、苯乙基、2-苯基丙烷-2-基、二苯基甲基等。

[0238] 在前述一般式(3)之中， R^1 及 R^2 所表示之碳原子數3~8的烯基，可列舉例如直鏈及分支之丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基，而與不飽和鍵的位置無關。

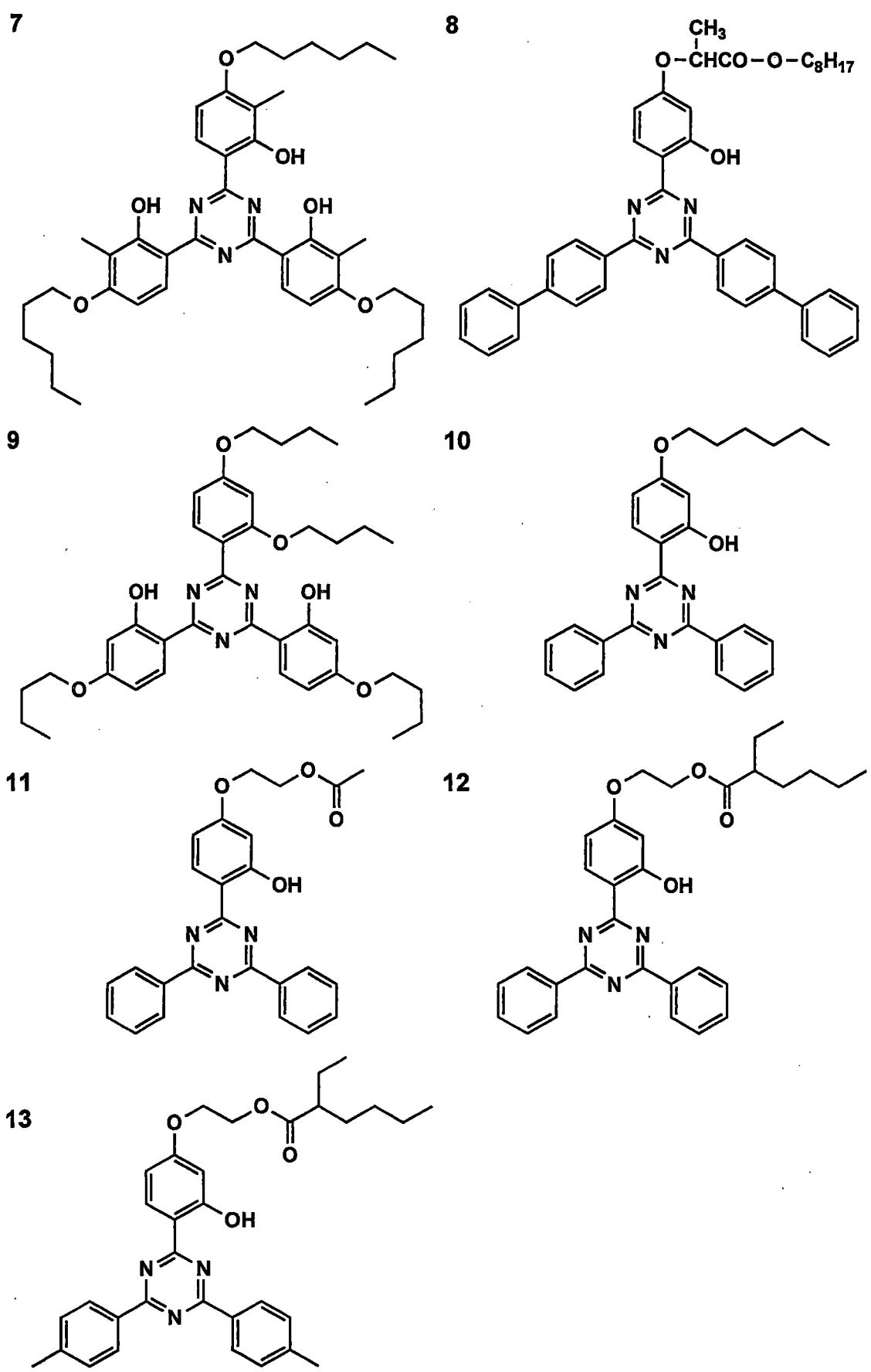
[0239] 在前述一般式(3)之中， R^2 所表示之碳原子數1~8之烷基，可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、戊基、第三戊基、辛基、第三辛基等，尤其，甲基由於紫外線吸收能力優異，故為適合。

[0240] 揭示下述的例示化合物7~17以作為前述一般

式(3)所表示的三嗪系化合物的具體例，然而並不受其限定。

[0241]

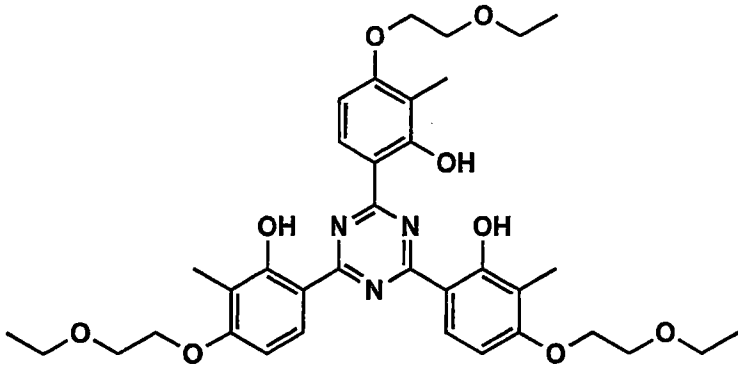
[化學式 28]



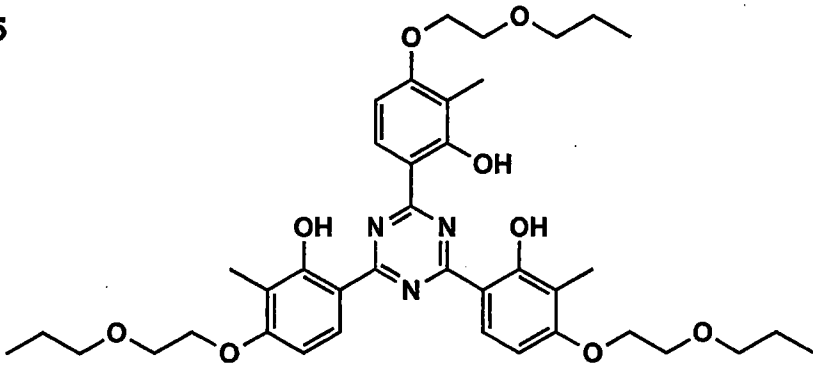
[0242]

[化學式 29]

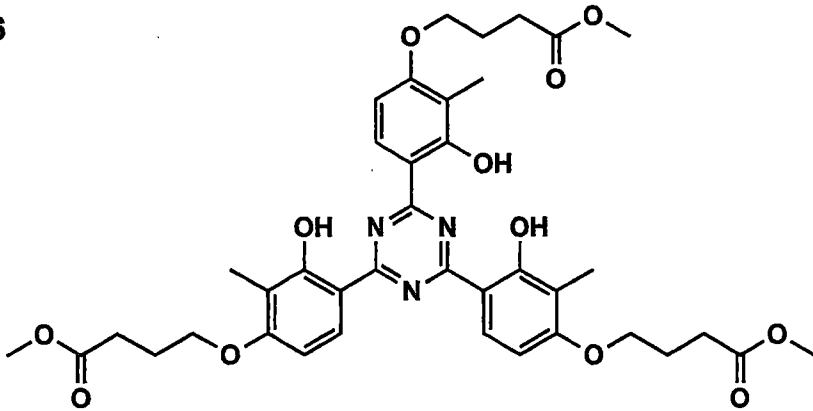
14



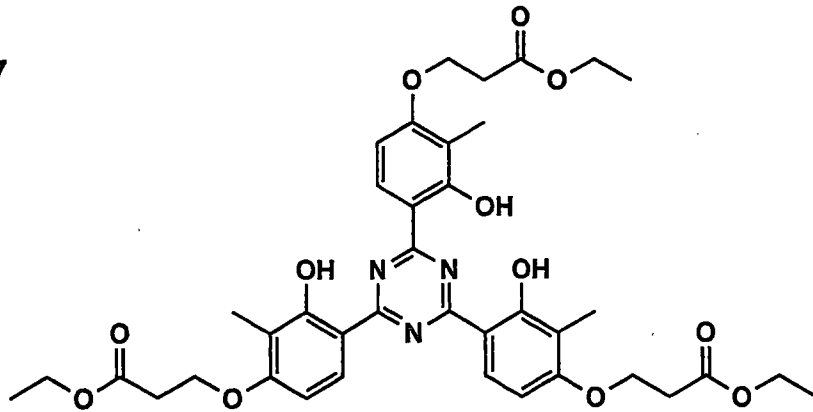
15



16



17



[0243] 在本發明中，具有一般式(1)所表示的構造的化合物，可為單獨一種或併用兩種以上。

[0244] 從該化合物與溶劑或聚醯亞胺樹脂的相溶性的觀點看來，具有一般式(1)所表示的構造的化合物的分子量宜在100～3000的範圍內，較佳為100～800的範圍內。只要在100～800的範圍內，即可抑制化合物本身的析出或滲出的發生，可使化合物均勻分散於濃液內。

[0245] 前述具有一般式(1)所表示的構造的化合物的添加方法，可溶解於後述甲醇、乙醇、丁醇等的醇類或二氯甲烷、醋酸甲酯、丙酮、二噁戊烷等的有機溶劑或該等的混合溶劑中，然後添加至濃液、或亦可直接添加至濃液組成中。另外，有機溶劑可單獨使用一種有機溶劑，或將兩種以上的有機溶劑以任意比例混合使用。

[0246] 具有一般式(1)所表示的構造的化合物的使用量，在發揮本發明之效果的範圍內並無特別限制，從防止滲出或析出的觀點看來，相對於聚醯亞胺樹脂，在2～20質量%的範圍內為佳，3～10質量%的範圍為更佳。

[0247]

< 其他添加劑 >

< 無機填料 >

在本發明所關連的聚醯亞胺薄膜中可混合無機填料。

[0248] 無機填料宜使用下述的無機化合物的微粒子。無機化合物的微粒子的例子，可列舉二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、碳酸鈣、碳酸鈣、滑石、黏土、

燒成高嶺土、燒成矽酸鈣、水合矽酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂及磷酸鈣等。從濁度變低的觀點看來，微粒子宜含有矽，尤其宜為二氧化矽。

[0249] 微粒子的一次粒子的平均粒徑宜在 $5\sim 400\text{nm}$ 的範圍內，更佳為 $10\sim 300\text{nm}$ 的範圍內。能夠以主要粒徑在 $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$ 的範圍內的2次凝集體的形式含有這些粒子，如果是平均粒徑在 $80\sim 400\text{nm}$ 的範圍內的粒子則不會凝集而以一次粒子的形式含有這些粒子亦為適合。

[0250] 薄膜中，這些微粒子的含量係以在 $0.01\sim 1$ 質量%的範圍內為佳， $0.05\sim 0.5$ 質量%的範圍內為特佳。

[0251] 利用共澆鑄法製成多層構成的薄膜的情況，表面宜含有此添加量的微粒子。

[0252] 二氧化矽的微粒子，例如有 Aerosil R972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(以上為日本 Aerosil 股份有限公司製)的商品在市面販售，而能夠使用。

[0253] 氧化鋯的微粒子，例如有 Aerosil R976及 R811(以上為日本 Aerosil 股份有限公司製)的商品在市面販售，而能夠使用。

[0254] 樹脂的微粒子的例子，可列舉聚矽氧樹脂、氟樹脂及丙烯酸樹脂。宜為聚矽氧樹脂，尤其宜具有三維網狀構造，例如有 Tospearl 103及同系列的105、108、120、145、3120及240(以上為東芝 silicone 股份有限公司製)的商品在市面販售，而能夠使用。

[0255] 該等之中，Aerosil 200V、Aerosil R972V可將薄膜保持在低霧度，而且降低摩擦係數的效果大，因此特別適合使用。

[0256]

(紫外線吸收劑)

從提升耐光性的觀點看來，本發明之聚醯亞胺薄膜宜含有紫外線吸收劑。紫外線吸收劑是以藉由吸收400nm以下的紫外線來提升耐光性為目的，尤其在波長370nm的穿透率宜在0.1～30%的範圍，較佳為1～20%的範圍、更佳為2～10%的範圍。

[0257] 在本發明中適合使用的紫外線吸收劑為苯并三唑系紫外線吸收劑、二苯酮系紫外線吸收劑、三嗪系紫外線吸收劑，特佳為苯并三唑系紫外線吸收劑及二苯酮系紫外線吸收劑。

[0258] 例如有5-氯-2-(3,5-二-第二丁基-2-羥苯基)-2H-苯并三唑、(2-2H-苯并三唑-2-基)-6-(直鏈及側鏈十二烷基)-4-甲基酚、2-羥基-4-苄氧基二苯酮、2,4-苄氧基二苯酮等，另外還有TINUVIN 109、TINUVIN 171、TINUVIN 234、TINUVIN 326、TINUVIN 327、TINUVIN 328、TINUVIN 928等的TINUVIN類，該等任一者皆為BASF Japan股份有限公司製的市售品，而適合使用。其中以無鹵素者為佳。

[0259] 其他，還適合使用具有1,3,5-三嗪環的化合物等的圓盤狀化合物作為紫外線吸收劑。

[0260] 本發明之聚醯亞胺薄膜宜含有兩種以上的紫外線吸收劑。

[0261] 另外，紫外線吸收劑亦適合使用高分子紫外線吸收劑，尤其適合使用日本特開平6-148430號記載的聚合物型的紫外線吸收劑。另外，紫外線吸收劑宜不具有鹵素基。

[0262] 紫外線吸收劑的添加方法，可在甲醇、乙醇、丁醇等的醇類或二氯甲烷、醋酸甲酯、丙酮、二噁戊烷等的有機溶劑或該等的混合溶劑中使紫外線吸收劑溶解，然後添加至濃液、或可直接添加至濃液組成中。

[0263] 如無機粉體般不溶解於有機溶劑的紫外線吸收劑，宜使用溶解器或混砂機分散於有機溶劑與聚醯亞胺薄膜中，然後添加至濃液。

[0264] 紫外線吸收劑的使用量，會隨著紫外線吸收劑的種類、使用條件等而有所不同，在聚醯亞胺薄膜的乾燥膜厚為15~100 μ m的情況，相對於聚醯亞胺薄膜，在0.5~10質量%的範圍為佳，0.6~4質量%的範圍為更佳。

[0265]

(抗氧化劑)

抗氧化劑亦被稱為劣化防止劑。在電子裝置等被置於高濕高溫的狀態下的情況，會有聚醯亞胺薄膜發生劣化的情形。

[0266] 抗氧化劑，具有例如延遲、防止聚醯亞胺薄膜因為聚醯亞胺薄膜中的殘留溶劑量的鹵素或磷酸系可塑

劑的磷酸等而分解的功用，因此宜使其含於本發明之聚醯亞胺薄膜中。

[0267] 這種抗氧化劑適合使用受阻酚系的化合物，可列舉例如 2,6-二第三丁基-對甲酚、五赤蘚醇基-肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、2,4-雙-(正辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,2-硫代-二乙烯雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基-氫化肉桂醯胺)、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥苄基)苯、參-(3,5-二第三丁基-4-羥苄基)-異氰尿酸酯等。

[0268] 尤其宜為 2,6-二第三丁基-對甲酚、五赤蘚醇基-肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯]。另外還可併用例如 N,N'-雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙醯基]聯胺等的聯胺系的金屬鈍化劑或參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯等的磷系加工安定劑。

[0269] 這些化合物的添加量，以相對於聚醯亞胺薄膜的質量比例而計，在 1ppm～1.0% 的範圍為佳，10～1000ppm 的範圍為更佳。

[0270]

(位相差控制劑)

為了提升液晶顯示裝置等的影像顯示裝置的顯示品質，可藉由在聚醯亞胺薄膜中添加位相差控制劑，或形成配向膜，設置液晶層，使來自偏光板保護薄膜與液晶層的位相差複合化，而對聚醯亞胺薄膜賦予光學補償能力。

[0271] 位相差控制劑，可列舉如歐洲專利911656A2號說明書所記載的具有2個以上的芳香族環的芳香族化合物、日本特開2006-2025號公報所記載之棒狀化合物等。另外，亦可併用兩種以上的芳香族化合物。此芳香族化合物的芳香族環，除了芳香族烴環以外，還宜為含有芳香族性雜環的芳香族性雜環。芳香族性雜環一般而言為不飽和雜環。尤其宜為日本特開2006-2026號公報所記載的1,3,5-三嗪環。

[0272] 此外，具有一般式(A1)所表示的構造的化合物也可發揮位相差控制劑的功能。因此，具有一般式(A1)所表示的構造的化合物，可藉由一種化合物來賦予位相差控制與抑制光學值隨著溫濕度環境而發生變動這兩種功能。

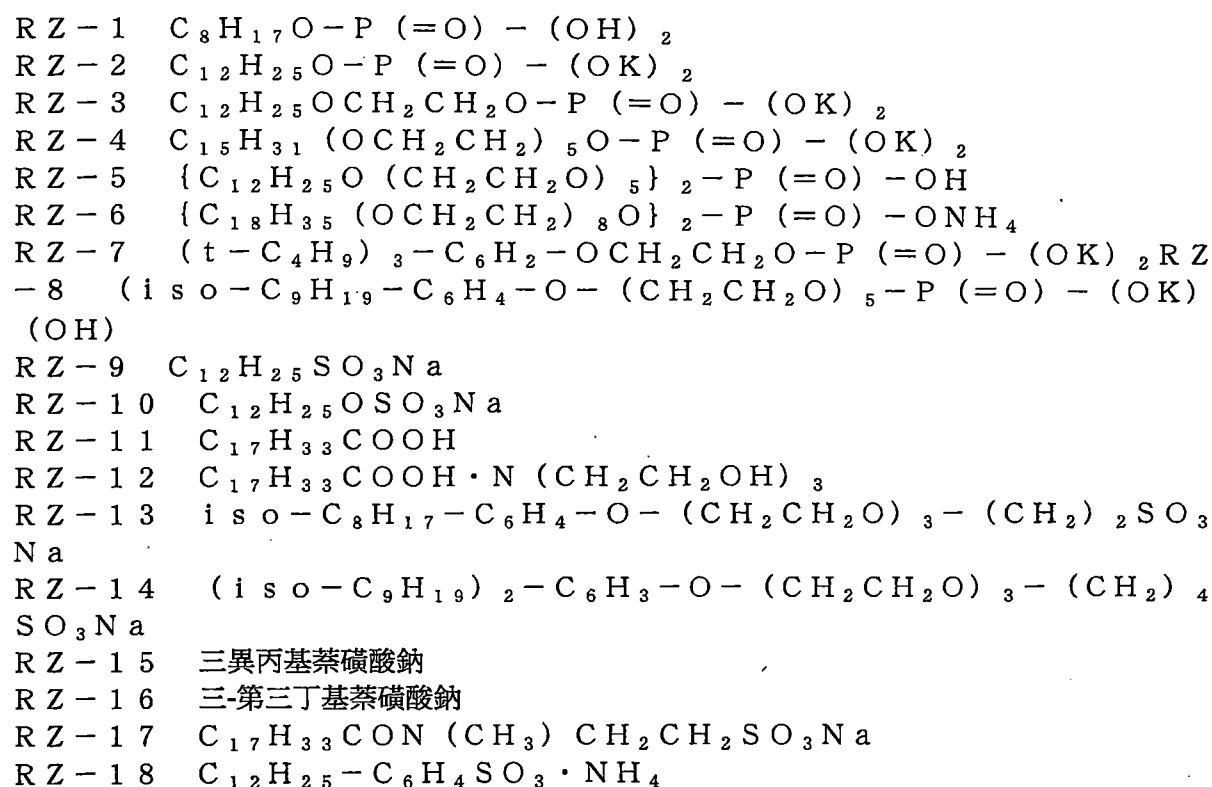
[0273] 這些位相差控制劑的添加量，係以相對於聚醯亞胺薄膜100質量%在0.5～20質量%的範圍內為佳，1～10質量%的範圍內為較佳。

[0274]

(剝離促進劑)

關於縮小聚醯亞胺薄膜的剝離抵抗的添加劑，許多界面活性劑的效果顯著，合適的剝離劑，如磷酸酯系的界面

活性劑、羧酸或羧酸鹽系的界面活性劑、磷酸或磷酸鹽系的界面活性劑、硫酸酯系的界面活性劑是有效果的。另外，以氟原子取代鍵結於上述界面活性劑的烴鏈的一部分氫原子的氟系界面活性劑也是有效的。以下例示剝離劑。



剝離促進劑的添加量，相對於環狀聚醯亞胺，以0.05～5質量%為佳，0.1～2質量%為更佳，0.1～0.5質量%為最佳。

[0275]

<含有聚醯亞胺的薄膜的製造方法>

以下針對上述聚醯亞胺薄膜的製造方法的具體例作說明。

[0276] 聚醯亞胺薄膜之製造方法，宜具有：使上述聚醯胺酸或聚醯亞胺溶解於溶劑，調製出濃液的步驟(濃液調製步驟)、將前述濃液澆鑄於支持體上，形成澆鑄膜

的步驟(澆鑄步驟)、在支持體上使溶劑由澆鑄膜蒸發的步驟(溶劑蒸發步驟)、將澆鑄膜由支持體剝離的步驟(剝離步驟)、使所得到的薄膜乾燥的步驟(第1乾燥步驟)、使薄膜延伸的步驟(延伸步驟)、使延伸後的薄膜進一步乾燥的步驟(第2乾燥步驟)、將所得到的聚醯亞胺薄膜纏繞的步驟(纏繞步驟)、甚至如果有必要,可具有將薄膜加熱處理,使其醯亞胺化的步驟(加熱步驟)等。

[0277] 以下針對各步驟具體地說明。

[0278]

(濃液調製步驟)

本發明之聚醯亞胺薄膜之製造方法,宜為至少使聚醯亞胺與氫鍵化合物溶解於低沸點溶劑,調製出濃液,使用該濃液,藉由溶液澆鑄製膜方法來製膜。

[0279] 低沸點溶劑是使用沸點80℃以下的低沸點溶劑作為主溶劑,由於可降低薄膜的製造程序溫度(特別是乾燥溫度),故為適合。此處「使用作為主溶劑」,如果是混合溶劑,則是指相對於溶劑總量使用55質量%以上,宜為70質量%以上,較佳為80質量%以上,特佳為使用90質量%以上。當然地,如果是單獨使用,則為100質量%。

[0280] 低沸點溶劑只要可使聚醯亞胺、氫鍵性化合物及其他添加劑同時溶解即可,例如氯系溶劑,可列舉二氯甲烷;非氯系溶劑,可列舉醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸戊酯、丙酮、甲基乙基酮、四氫呋喃、1,3-二噁戊烷、1,4-二噁烷、環己酮、蟻酸乙酯、2,2,2-三氟乙醇、

2,2,3,3-六氟-1-丙醇、1,3-二氟-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、硝基乙烷、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇等。

[0281] 其中，沸點80℃以下的低沸點溶劑，宜含有上述溶劑之中選自二氯甲烷(40℃)、醋酸乙酯(77℃)、甲基乙基酮(79℃)、四氫呋喃(66℃)、丙酮(56.5℃)、及1,3-二噁戊烷(75℃)之中的至少一種作為主溶劑(括弧內分別表示沸點)。

[0282] 另外，在混合溶劑的情況，所含有的溶劑只要可使本發明所關連的聚醯亞胺及具有羰基的有機化合物溶解，則在不阻礙本發明之效果的範圍即可使用，上述以外的溶劑，可使用例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、六甲基磷醯胺、四亞甲基砒、二甲亞砒、間甲酚、酚、對氯酚、2-氯-4-羥基甲苯、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二噁烷、 γ -丁內酯、二噁戊烷、環戊酮、 ϵ 己內醯胺、氯仿等，亦可併用兩種以上。另外在本發明所關連的聚醯亞胺及具有羰基的有機化合物不析出的程度，與亦可將這些溶劑與己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、鄰二氯苯等的貧溶劑併用。

[0283] 另外還可使用醇系溶劑。從改善剝離性，可高速澆鑄的觀點看來，該醇系溶劑宜選自甲醇、乙醇及丁

醇。尤其宜使用甲醇或乙醇。若濃液中之醇的比率變高，則帶材會膠體化，容易由金屬支持體剝離。

[0284] 聚醯亞胺、具有羰基的有機化合物、其他添加劑的溶解，可使用在常壓下進行的方法、在主溶劑的沸點以下進行的方法、在主溶劑的沸點以上加壓進行的方法、日本特開平9-95544號公報、日本特開平9-95557號公報、或日本特開平9-95538號公報所記載的藉由冷卻溶解法來進行的方法、日本特開平11-21379號公報所記載的在高壓下進行的方法等各種溶解方法。

[0285] 所調製出的濃液，可藉由送液幫浦等導引至過濾器而進行過濾。例如在濃液的主要溶劑為二氯甲烷的情況，藉由在該二氯甲烷在1大氣壓下的沸點+5℃以上的溫度將該濃液過濾，可去除濃液中的膠體狀異物。合適溫度範圍為45～120℃，45～70℃為較佳，45～55℃的範圍內為更佳。

[0286] 另外，大多數的情況，主濃液中，回收材會佔10～50質量%的範圍內的程度。回收材，是指因為某些理由，作為原料再利用的部分，可使用例如將聚醯亞胺薄膜粉碎成細末的物體，將聚醯亞胺薄膜製膜時所產生的將薄膜兩側部分切掉的物體、或因為擦傷等而超出薄膜規定值的聚醯亞胺薄膜原料等。

[0287] 另外，濃液調製所使用的樹脂的原料，亦適合使用預先使聚醯亞胺及其他化合物等顆粒化而成的物體。

[0288]

(澆鑄膜形成步驟)

透過送液幫浦(例如加壓型定量齒輪幫浦)將所調製出的濃液輸送至模頭，在無限運送的無端支持體，例如不銹鋼帶或旋轉的金屬滾筒等的金屬支持體上的澆鑄位置，由模頭澆鑄濃液。

[0289] 澆鑄(cast)的金屬支持體的表面宜經過鏡面加工，支持體適合使用不銹鋼帶或鑄物且表面經過鍍敷加工的滾筒、不銹鋼帶或不銹鋼帶等的金屬支持體。澆鑄的寬度可定在1~4m的範圍，宜為1.5~3m的範圍，更佳為2~28m的範圍。此外，支持體並非金屬製亦可，可使用例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)薄膜、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)薄膜、耐綸6薄膜、耐綸6,6薄膜、聚丙烯薄膜、聚四氟乙烯等的帶等。在使用聚醯亞胺薄膜作為可撓基板的情況，可將澆鑄聚醯亞胺的金屬支持體或上述薄膜連同聚醯亞胺薄膜一起纏繞。

[0290] 金屬支持體的移動速度並不受特別限制，而通常為5m/分鐘以上，宜為10~180m/分鐘，特佳為80~150m/分鐘的範圍內。金屬支持體的移動速度愈高速，夾帶氣體愈容易發生，擾動導致膜厚不均勻的發生愈顯著。

[0291] 金屬支持體的移動速度為金屬支持體外表面的移動速度。

[0292] 金屬支持體的表面溫度，溫度愈高，可加快澆鑄膜的乾燥速度，故為適合，然而若過高，則會有澆鑄

膜發泡，或平面性劣化的情形，因此宜在相對於所使用的溶劑的沸點 $-50\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的溫度的範圍內進行。

[0293] 模頭，在垂直於寬度方向的剖面，具有愈往吐出口而逐漸變細的形狀。模頭通常具體而言，在下部的移動方向且下游側與上游側具有斜面，在該斜面之間以狹縫狀形成了吐出口。模頭適合使用由金屬所構成的模頭，具體例子，可列舉例如不銹鋼、鈦等。在本發明中，製造厚度不同的薄膜時，沒有必要變更為狹縫間隙不同的模頭。

[0294] 模頭宜使用可調整模頭的金屬嘴部分的狹縫形狀，容易使膜厚均勻的加壓模頭。加壓模頭有衣架模頭或T模頭等，任一者皆適合使用。即使在連續製造厚度不同的薄膜的情況，模頭的吐出量也會大致維持在一定的值，因此在使用加壓模頭的情況，擠出壓力、剪切速率等的條件，也會大致被維持在一定的值。另外，為了提高製膜速度，亦可將2個以上的加壓模頭設置在金屬支持體上，並將濃液量分割，而進行層合。

[0295]

(溶劑蒸發步驟)

溶劑蒸發步驟是在金屬支持體上進行，將澆鑄膜在金屬支持體上加熱，使溶劑蒸發之預備乾燥步驟。

[0296] 為了使溶劑蒸發，可列舉例如藉由乾燥機，由澆鑄膜側及金屬支持體背側吹送加熱風的方法、由金屬支持體的背面藉由加熱液體傳熱的方法、藉由輻射熱由表

背面傳熱的方法等。適當地選擇該等而組合的方法亦為適合。金屬支持體的表面溫度，可為全體相同，或隨著位置而有所不同。加熱風的溫度宜在10～220℃的範圍內。

[0297] 加熱風的溫度(乾燥溫度)係以200℃以下為佳，150℃以下為較佳，140℃以下為更佳。

[0298] 在溶劑蒸發步驟之中，從澆鑄膜的剝離性及剝離後的搬運性的觀點看來，宜使澆鑄膜乾燥至殘留溶劑量在10～150質量%的範圍內。

[0299] 在本發明中，殘留溶劑量可由下述式來表示。

[0300]

$$\text{殘留溶劑量(質量\%)} = \{(M-N)/N\} \times 100$$

此處，M為澆鑄膜(薄膜)在既定時間點的質量、N為使質量M的膜在200℃下乾燥3小時的質量。尤其在溶劑蒸發步驟之中，計算達成的殘留溶劑量時，M為剝離步驟剛開始前的澆鑄膜質量。

[0301]

(剝離步驟)

在金屬支持體上，將溶劑蒸發後的澆鑄膜在剝離位置剝離。

[0302] 將金屬支持體與澆鑄膜剝離時的剝離張力，通常在60～400N/m的範圍內，在剝離時容易產生皺褶的情況，宜以190N/m以下的張力來剝離。

[0303] 在本發明中，係以將該金屬支持體上的剝離

位置的溫度定在 $-50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的範圍內為佳， $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的範圍內為較佳， $15\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的範圍內為最佳。

[0304] 剝離後的澆鑄膜(剝離後的澆鑄膜亦稱為薄膜)，可直接運送至延伸步驟，或可運送至第1乾燥步驟以達成所希望的殘留溶劑量，然後運送至延伸步驟。在本發明中，從在延伸步驟安定地搬運的觀點看來，剝離步驟後，薄膜宜依序運送至第1乾燥步驟及延伸步驟。

[0305]

(第1乾燥步驟)

第1乾燥步驟是將薄膜加熱，使溶劑進一步蒸發的乾燥步驟。乾燥手段並不受特別限制，可使用例如熱風、紅外線、加熱輥、微波等。從簡便性的觀點看來，宜以參差交錯配置的輥來搬運薄膜，同時以熱風等進行乾燥。考慮殘留溶劑量及搬運時的伸縮率等，乾燥溫度宜在 $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的範圍。

[0306] 乾燥溫度係以 200°C 以下為佳， 150°C 以下為較佳， 140°C 以下為更佳。

[0307]

(延伸步驟)

藉由使由金屬支持體剝離的薄膜延伸，可控制薄膜的膜厚或平坦性、配向性等。

[0308] 在本發明之薄膜之製造方法之中，宜往長度方向或寬度方向延伸。另外還可往長度方向及寬度方向雙軸延伸。

[0309] 延伸操作可分成多階段來實施。另外，在進行雙軸延伸的情況，可同時進行雙軸延伸，或可階段性地實施。此情況下，階段性，例如可能是依序進行延伸方向不同的延伸，也可能是將相同方向的延伸分成多階段，且將不同方向的延伸加在其任一階段。

[0310] 亦即，例如，可為如下述般的延伸步驟：

· 往長度方向延伸 → 往寬度方向延伸 → 往長度方向延伸 → 往長度方向延伸

· 往寬度方向延伸 → 往寬度方向延伸 → 往長度方向延伸 → 往長度方向延伸

另外，同時雙軸延伸還包括往一個方向延伸，並在另一個方向使張力緩和而收縮的情形。同時雙軸延伸的合適延伸倍率，往寬度方向、長度方向皆可定在 $\times 1.01$ 倍 $\sim \times 1.5$ 倍的範圍。此處延伸倍率為(薄膜的延伸後的寬度或長度方向的長度)/(薄膜的延伸前的寬度或長度方向的長度)。

[0311] 延伸開始時的殘留溶劑量宜在0.1 $\sim$ 200質量%的範圍內。

[0312] 該殘留溶劑量如果未滿0.1質量%，則無法藉由延伸得到平面性提升的效果，若超過200%，則薄膜強度低，因此難以延伸。

[0313] 在本發明之聚醯亞胺薄膜之製造方法之中，可往長度方向或寬度方向，宜為往寬度方向延伸，並使延伸後的膜厚在所希望的範圍。相對於薄膜的玻璃轉移溫度

(T_g)，宜在($T_g - 200^\circ\text{C}$) ~ ($T_g + 100^\circ\text{C}$)的溫度範圍進行延伸。若在上述溫度範圍進行延伸，則可降低延伸應力，因此霧度變低。另外還可抑制破裂的發生，得到平面性、薄膜本身抗著色性優異的聚醯亞胺薄膜。延伸溫度以定在($T_g - 150^\circ\text{C}$) ~ ($T_g + 50^\circ\text{C}$)的範圍為較佳。

[0314] 在本發明所關連的聚醯亞胺薄膜之製造方法中，可藉由以延伸輥控制移動速度，而使由支持體剝離且具有自支持性的薄膜往長度方向延伸。

[0315] 往寬度方向延伸，適合使用例如進行日本特開昭62-46625號公報所揭示的所有乾燥處理或一部分的處理，沿寬度方向以夾具或針來保持薄膜兩端寬度，同時使其乾燥的方法(被稱為拉幅機式)，尤其適合為使用夾具的拉幅機式。

[0316] 往長度方向延伸的薄膜或未延伸的薄膜，宜為以夾具來保持住寬度方向的兩端部，在此狀態下導入拉幅機，與拉幅機夾具一起移動，同時往寬度方向延伸。

[0317] 往寬度方向延伸時，從提升薄膜的平面性的觀點看來，宜以50 ~ 1000%/min的範圍內的延伸速度往薄膜寬度方向延伸。

[0318] 延伸速度只要在50%/min以上，則平面性會提升，另外還能夠以高速來處理薄膜，因此從生產適性的觀點看來為適合，只要在1000%/min以內，則能夠不使薄膜破裂地進行處理，而為適合。

[0319] 較佳的延伸速度是在100 ~ 500%/min的範圍

內。延伸速度是依照下述式來定義。

[0320]

$$\text{延伸速度}(\%/ \text{min}) = [(d1/d2) - 1] \times 100(\%) / t$$

(上述式之中，d1為延伸後的樹脂薄膜的延伸方向的寬度尺寸，d2為延伸前的樹脂薄膜的延伸方向的寬度尺寸，t為延伸所需要的時間(min))

在延伸步驟中，通常在延伸之後進行保持、緩和。亦即，本步驟，宜依序進行使薄膜延伸的延伸階段、將薄膜保持在延伸狀態的保持階段及使薄膜往延伸的方向緩和的緩和階段。在保持階段中，在延伸階段中的延伸溫度下保持延伸階段所達成的延伸倍率的延伸。在緩和階段中，以保持階段來保持延伸階段中的延伸之後，藉由解除延伸所需的張力，使延伸緩和。緩和階段只要在延伸階段中的延伸溫度以下進行即可。

[0321]

(第2乾燥步驟)

接下來，將延伸後的薄膜加熱，並使其乾燥。在藉由熱風等將薄膜加熱的情況，亦適合使用設置可將使用後的熱風(含有溶劑的空氣或潮濕空氣)排氣的管嘴以防止使用後的熱風混入的手段。熱風溫度係以在40～350℃的範圍為較佳。另外，乾燥時間係以5秒鐘～30分鐘左右為佳，10秒鐘～15分鐘為較佳。

[0322] 另外，加熱乾燥手段不受限於熱風，可使用例如紅外線、加熱輥、微波等。從簡便性的觀點看來，宜

以參差交錯配置的輥來搬運薄膜，同時以熱風等進行乾燥。考慮殘留溶劑量、搬運時的伸縮率等，乾燥溫度係以在40～350℃的範圍為較佳。

[0323] 在第2乾燥步驟之中，宜使薄膜乾燥至殘留溶劑量成為0.5質量%以下。

[0324]

(纏繞步驟)

纏繞步驟，是將所得到的薄膜纏繞，並冷卻至室溫的步驟。纏繞機為一般使用的機器即可，可藉由例如定張力法、定扭力法、錐度張力法、內部應力一定的程式化張力控制法等之纏繞方法來進行纏繞。

[0325] 本發明所關連的聚醯亞胺薄膜的厚度係以20～200 μm 的範圍內為佳，25～100 μm 的範圍內為較佳。若膜厚為25 μm 以上，則從改良鉛筆硬度的觀點看來為較佳。另外，如果在100 μm 以下，則從具有顯示裝置的薄型化的效果的觀點看來為較佳。

[0326] 在纏繞步驟之中，在延伸搬運時，亦可對以拉幅機夾具等夾住的薄膜的兩端實施切割加工。切割的薄膜端部，宜在1～30mm寬的範圍內切細之後，使其溶解於溶劑中，作為回收材再利用。

[0327] 成形的薄膜之中，作為回收材再利用的部分的比係以10～90質量%為佳，較佳為20～80質量%，更佳為在30～70質量%的範圍內。

[0328] 依照製膜步驟的途中或最終產生的回收材

量，加入量會有若干改變，通常回收材相對於濃液中的總固體成分的混合率為10～50質量%左右，宜為15～40質量%左右的範圍內。從生產安定上看來，回收材的混合率宜儘量為一定量。

[0329] 上述溶劑蒸發步驟至纏繞步驟的各步驟，可在空氣氣體環境下進行，或可在氮氣等的惰性氣體環境下進行。另外，各步驟，尤其乾燥步驟或延伸步驟，需考慮氣體環境中的溶劑的爆炸極限濃度來進行。

[0330]

(加熱步驟)

在上述纏繞步驟後，為了進行聚合物鏈分子內及聚合物鏈分子間的醯亞胺化以提升機械特性，而進行將上述第2乾燥步驟乾燥的薄膜進一步熱處理的加熱步驟。

[0331] 另外，在使用聚醯亞胺(醯亞胺化率100%)調製出濃液的情況，或在藉由進行上述第2乾燥步驟，薄膜的醯亞胺化率成為100%的情況，為了使薄膜的殘留應力緩和之目的，而進行加熱步驟。

[0332] 此外，上述第2乾燥步驟亦可兼為加熱步驟。

[0333] 加熱手段可使用例如熱風、電加熱器、微波等的周知的手段來進行。電加熱器可使用上述紅外線加熱器。

在加熱步驟之中，若急劇加熱薄膜，則會發生表面缺陷增加等的不良狀況，因此加熱方法宜適當地選擇。另外，加熱步驟宜在低氧氣體環境下進行。

[0334] 第二乾燥步驟及加熱步驟中的加熱溫度若超過 450°C ，則加熱所必要的能量非常大，因此製造成本變高，甚至對環境的負荷增加，因此該加熱溫度適合在 450°C 以下。

[0335] 此外，在纏繞步驟後，加熱步驟之前或後，亦可進一步進行進行將聚醯亞胺薄膜的寬度方向的端部切割的步驟；或在聚醯亞胺薄膜帶電的情況，將其除電的步驟等。

[0336]

<聚醯亞胺薄膜的形狀>

本發明的薄膜宜為長形，具體而言，宜為 $100\sim 10000\text{m}$ 左右的範圍內的長度，並纏繞成輥狀。另外，本發明之聚醯亞胺薄膜的寬度宜為 1m 以上，更佳為 1.4m 以上，特佳為 $1.4\sim 4\text{m}$ 。

[0337]

<硬化樹脂層>

在本發明中，為了增加顯示裝置表面保護構件的表面的強度，宜在聚醯亞胺薄膜表面設置硬化樹脂層，進行表面加工。

[0338] 在本發明中，從發揮高硬度的觀點看來，硬化樹脂層的膜厚(乾燥膜厚)係以在 $3\sim 50\mu\text{m}$ 的範圍為佳，在 $5\sim 15\mu\text{m}$ 以下的範圍為較佳。

[0339] 圖1表示本發明之顯示裝置表面構件的構成例之模式圖。相鄰於聚醯亞胺薄膜(10)具備硬化樹脂層

(20)，而構成了顯示裝置表面構件(101)。

[0340] 為了在LCD等的顯示裝置的表面的使用或在偏光板化步驟不易刮傷，本發明希望達成的所謂高硬度，是指作為硬度指標的鉛筆硬度為3H以上，較佳為4H以上。

[0341] 鉛筆硬度，是將所製作出的硬化樹脂層在溫度23℃、相對濕度55%的條件調濕2小時以上之後，使用JIS S6006所規定的測試用鉛筆，依據JIS K 540所規定的鉛筆硬度評估方法所測得的值。

[0342] 另外，硬化樹脂層的馬氏硬度(HMs)宜為400N/mm²以上，800N/mm²以下。

[0343] 馬氏硬度(維克氏硬度)，是指藉由使用維克氏壓子及稜線彼此的角度為115度的三角錐壓子的微小硬度計，將壓子壓入薄膜的硬化樹脂表面至硬化樹脂層膜厚大略1/10的厚度時的負荷測試力-壓入深度曲線之中，由該負荷測試力-壓入深度曲線求得的最大負荷測試力(F_{max})的50%至90%的值，由壓入深度與負荷測試力的平方根成比例的斜率(m)依照下述式所定義的值。

[0344]

$$1\text{HMs} = 1/(26.4m^2)$$

本發明所關連的硬化樹脂層可直接使用周知產品。針對形成硬化樹脂層的樹脂黏結劑作說明。樹脂黏結劑宜為活性能量射線硬化樹脂。活性能量射線硬化樹脂，是指藉由照射如紫外線或電子束般的活性射線，經過交聯反應等

而硬化的樹脂。活性能量射線硬化樹脂，適合使用含有具有乙烯性不飽和雙鍵的單體的成分，藉由照射如紫外線或電子束般的活性射線而使其硬化，形成活性能量射線硬化樹脂層。

[0345] 活性能量射線硬化樹脂，可列舉紫外線硬化性樹脂或電子束硬化性樹脂等作為代表性的例子，尤其從膜的機械強度(耐擦性、鉛筆硬度)優異的觀點看來，宜紫外線硬化樹脂。

[0246] 紫外線硬化樹脂宜為多官能丙烯酸酯。該多官能丙烯酸酯，宜選自季戊四醇多官能丙烯酸酯、二季戊四醇多官能丙烯酸酯、季戊四醇多官能甲基丙烯酸酯、及二季戊四醇多官能甲基丙烯酸酯所構成的群。

[0347] 此處，多官能丙烯酸酯，是指分子中具有2個以上的丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基的化合物。這些化合物可分別單獨使用或混合兩種以上來使用。

[0348] 另外還可為上述單體的二聚物、三聚物等的寡聚物。能量活性射線硬化性樹脂的添加量，在硬化樹脂層形成組成物中(以下亦稱為硬化樹脂層塗佈液)，宜為固體成分中含15質量%以上未滿70質量%。

[0349] 另外，在硬化樹脂層中，為了促進能量活性射線硬化性樹脂的硬化，宜含有光聚合起始劑。光聚合起始劑含有量，以質量比而計，宜為光聚合起始劑：能量活性射線硬化性樹脂 = 20：100 ~ 0.01：100。

[0350] 光聚合起始劑，具體而言，可列舉苯乙酮、

二苯酮、羥基二苯酮、米其勒酮、 α -阿米羅基酯、噻噸酮等及該等的衍生物，並不受該等特別限定。

[0351] 硬化樹脂層亦可使用熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂或明膠等的親水性樹脂等的黏結劑。另外，為了調整滑性或折射率，硬化樹脂層中亦可含有無機化合物或有機化合物的粒子。

[0352] 這些微粒子粉末的平均粒徑係以 $0.01 \sim 5.00 \mu\text{m}$ 為佳，甚至 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ ，以 $0.1 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 為特佳。另外，宜含有粒徑的不同的兩種以上的微粒子。硬化性樹脂組成物與微粒子的比例，希望以相對於硬化性樹脂組成物 100 質量份成為 $0.1 \sim 30.0$ 質量份的方式來摻合。

[0353] 從顯示裝置表面構件的透明性良好的觀點看來，硬化樹脂層宜為透明的樹脂。硬化樹脂層的前述總透光率係以 80% 以上為佳。85% 以上為較佳，90% 以上為更佳。藉由將總透光率定在 80% 以上，會有作為顯示裝置表面構件，適用於各種電子裝置範圍廣這樣的優點。

[0354]

< 用途 >

本發明之顯示裝置表面構件可適用的電子裝置，可列舉例如有機電致發光(EL)裝置、液晶顯示裝置(LCD)、有機光電轉換裝置、觸控面板等，並未受到特別限定。從更有效率地得到本發明之效果的觀點看來，適合使用於有機電致發光(EL)裝置及可撓顯示器用前面構件。

[實施例]

[0355]

以下列舉實施例對本發明作具體說明，然而本發明並不受該等所限定。此外，在實施例之中，使用了「份」或「%」的表示，只要沒有特別註明，則代表「質量份」或「質量%」。

[0356]

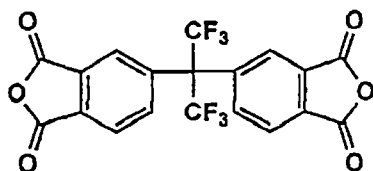
[實施例1]

以下列舉實施例所使用的化合物的構造。

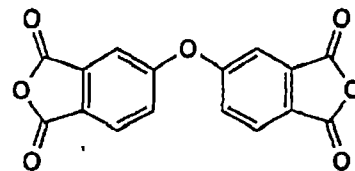
[0357]

[化學式30]

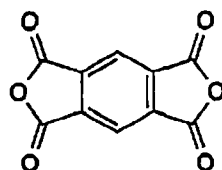
酸酐1



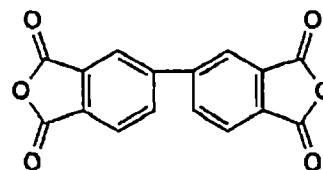
酸酐2



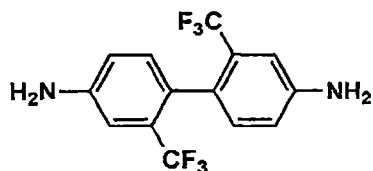
酸酐3



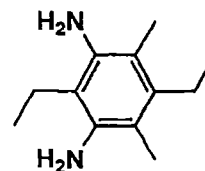
酸酐5



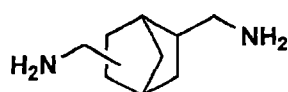
二胺1



二胺2



二胺4



[0358] 此外，上述的化合物的市售品的取得來源如

以下所述。

酸酐 1：Daikin工業股份有限公司

酸酐 2：Manac股份有限公司

酸酐 5：三菱化學股份有限公司

二胺 1：Daikin工業股份有限公司

< 聚醯亞胺薄膜 101 的製作 >

(聚醯亞胺溶液 A 的調製)

在具備乾燥氮氣導入管、冷凝管、裝滿甲苯的 Dean-Stark 凝結器、攪拌機的 4 口燒瓶中，將 2,2-雙(3,4-二羧苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酸酐(酸酐 1：Daikin工業股份有限公司製)25.59g(57.6mmol)添加至 N,N-二甲基乙醯胺(134g)，在氮氣流以及在室溫下攪拌。

[0359] 於其中加入 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(二胺 1：Daikin工業股份有限公司製)19.29(60mmol)，在 80℃ 下加熱攪拌 6 小時。然後，將外部溫度加熱至 190℃，將醯亞胺化伴隨產生的水與甲苯一起共沸餾除。加熱 6 小時，持續回流、攪拌，結果沒有觀察到水的產生。繼續將甲苯餾除，同時加熱 7 小時，進一步將甲苯餾除後，加入甲醇使其再沉澱，在使固體成分乾燥後，製成 8 質量%的二氯甲烷溶液，調製出含有聚醯亞胺樹脂 A 的聚醯亞胺溶液 A。

[0360]

(濃液的調製)

調製出下述組成的主濃液。首先，在加壓溶解槽中添加二氯甲烷(沸點40℃)。在裝入了溶劑的加壓溶解槽中，在攪拌下加入依照上述方式所調製出的聚醯亞胺溶液A及其餘的成分。將其加熱，在攪拌下使其完全溶解，使用安積濾紙股份有限公司製的安積濾紙No.244將其過濾，而調製出主濃液。

[0361]

(主濃液的組成)

二氯甲烷	350質量份
聚醯亞胺溶液A	100質量份
一般式(1)所表示的化合物，例示化合物1	1.0質量份
霧面劑(Aerosil R812、日本Aerosil股份有限公司製)	0.5質量份

(澆鑄步驟)

接下來，使用無端帶式澆鑄裝置，在溫度30℃下，以1500mm寬將濃液均勻澆鑄在不銹鋼帶支持體上。不銹鋼帶的溫度是控制在30℃。

[0362]

(剝離步驟)

在不銹鋼帶支持體上使溶劑蒸發至澆鑄(cast)的澆鑄膜中的殘留溶劑量成為75%，接下來以剝離張力180N/m由不銹鋼帶支持體上剝離。

[0363]

(延伸步驟)

將剝離的澆鑄膜，在120℃下加熱，同時使用夾具式拉幅機，往寬度方向進行1.50倍延伸，而得到薄膜。延伸開始時之殘留溶劑量為20質量%。

[0364]

(乾燥步驟)

以搬運張力100N/m、乾燥時間15分鐘，乾燥溫度120℃，使延伸的薄膜乾燥至殘留溶劑量未滿0.1質量%，得到乾燥膜厚20μm的薄膜。將所得到的薄膜纏繞，得到薄膜101。

[0365]

< 聚醯亞胺薄膜102～117的製作 >

將上述聚醯亞胺薄膜101的製作中，所使用的酸酐及二胺的種類、一般式(1)所表示的化合物的種類如表1所示般變更，除此之外，與聚醯亞胺薄膜101同樣地，製作出聚醯亞胺薄膜102～117。此外，在聚醯亞胺薄膜102～117之製作之中，酸酐與二胺，分別使用與聚醯亞胺薄膜1相同的莫耳量。

[0366] 另外，表1中，TINUVIN400及TINUVIN405任一者皆為BASF Japan公司製的市售品。

[0367]

< 顯示裝置表面構件101～116及120的製作 >

在前述聚醯亞胺薄膜101～116及117中，將下述硬化樹脂層塗佈組成物1以孔徑0.4μm的聚丙稀製過濾器過濾，調製出硬化樹脂層塗佈液，藉由模具塗佈機進行塗佈，在

70℃ 下乾燥後，進行氮氣吹驅使其成為氧濃度在 1.0 體積 % 以下的氣體環境，同時使用紫外燈，將照射部的照度定為 300mW/cm²、照射量定為 0.3J/cm²，使塗佈層硬化。進一步在加熱處理區，在 130℃ 下以搬運張力 300N/m 加熱處理 5 分鐘，製作出設置了乾燥膜厚 7μm 的硬化樹脂層的顯示裝置表面構件 101～116 及 120。

[0368]

< 硬化樹脂層組成物 1 的調製 >

將下述材料攪拌、混合，製成硬化樹脂層塗佈組成物 1。

[0369]

季戊四醇三丙烯酸酯	20.0質量份
季戊四醇四丙烯酸酯	50.0質量份
二季戊四醇六丙烯酸酯	30.0質量份
二季戊四醇五丙烯酸酯	30.0質量份
Irgacure 184(BASF Japan公司製)	5.0質量份
氟-矽氧烷接枝聚合物1(35質量%)	5.0質量份
SEAHOSTAR KEP-50(粉體的二氧化矽粒子、平均粒徑0.47～0.61μm、日本觸媒股份有限公司製)	24.3質量份
丙二醇單甲醚	20.0質量份
醋酸甲基	40.0質量份
甲基乙基酮	60.0質量份

《 氟-矽氧烷接枝聚合物 I 的調製 》

以下揭示 氟-矽氧烷接枝聚合物 I 的調製所使用的材料

的市售品。

自由基聚合性氟樹脂(A)：CEFRAL COAT CF-803(羥基價60、數量平均分子量15000；Central硝子股份有限公司製)

片末端自由基聚合性聚矽氧烷(B)：Silaplane FM-0721(數量平均分子量5000；Chisso股份有限公司製)

自由基聚合起始劑：PERBUTYL O(第三丁基過氧-2-乙基己酸酯；日本油脂股份有限公司製)

硬化劑：Sumidur N3200(六亞甲基二異氰酸酯的縮脲型預聚合物；住化Bayer胺甲酸乙酯股份有限公司製)

< 自由基聚合性氟樹脂(A)的合成 >

具備機械式攪拌裝置、溫度計、冷凝管及乾燥氮氣導入口的玻璃製反應器中，裝入CEFRAL COAT CF-803(1554質量份)、二甲苯(233質量份)、及2-異氰酸酯甲基丙烯酸乙酯(6.3質量份)，在乾燥氮氣環境下，加熱至80℃。在80℃下反應2小時，藉由取樣物的紅外線吸收光譜，確認異氰酸酯的吸收消失之後，將反應混合物取出，透過胺甲酸乙酯鍵，得到50質量%的自由基聚合性氟樹脂(A)。

[0370]

(氟矽氧烷接枝聚合物I的調製)

在具備機械式攪拌裝置、溫度計、冷凝管及乾燥氮氣導入口的玻璃製反應器中，裝入上述合成的自由基聚合性

氟樹脂(A)(26.1質量份)、二甲苯(19.5質量份)、醋酸正丁酯(16.3質量份)、甲基甲基丙烯酸酯(2.4質量份)、正丁基甲基丙烯酸酯(1.8質量份)、月桂基甲基丙烯酸酯(1.8質量份)、2-羥乙基甲基丙烯酸酯(1.8質量份)、FM-0721(5.2質量份)、及PERBUTYL O(0.1質量份)，在氮氣環境中加熱至90℃之後，在90℃下保持2小時。再加入PERBUTYL O(0.1份)，進一步在90℃下保持5小時，得到重量平均分子量為171000的35質量%氟-矽氧烷接枝聚合物I的溶液。

[0371] 重量平均分子量是藉由GPC求得。另外，氟-矽氧烷接枝聚合物1的質量%是藉由HPLC(液相層析)求得。

[0372] 接下來，硬化樹脂層是依照表2所示的組合來改變種類，除此之外，與顯示裝置表面構件105同樣地，製作出顯示裝置表面構件117~119。

[0373] 此外，在改變硬化樹脂層的情況，使用下述硬化樹脂層來進行製作，並使硬化後的膜厚與顯示裝置表面構件105相同。

[0374]

(硬化樹脂層2)

使用多官能胺甲酸乙酯丙烯酸酯[DIC股份有限公司製，UNIDIC 17-813(80質量%)]31質量份、二季戊四醇六丙烯酸酯(東亞合成股份有限公司製，ARONIX M402)19質量份、三聚氰酸三丙烯酸酯(MIWON公司製，Miramer M370)19質量份，與作為光聚合起始劑的羥基環己基苯酮

(BASF Japan公司製Irgacure 184)4質量份、作為有機溶劑的醋酸乙酯27質量份混合，製成硬化樹脂。

[0375]

(硬化樹脂層3)

將硬化樹脂用紫外線硬化性樹脂組成物(含有環氧丙烯酸酯、ADEKA股份有限公司製，HC-504、固體成分濃度40質量%)製成硬化樹脂。

[0376]

(硬化樹脂層4)

在安裝有溫度計、攪拌裝置、回流冷凝管、及氮氣導入管的300毫升燒瓶(反應容器)中，在氮氣流下裝入2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷(以下稱為「EMS」)161.5毫莫耳(39.79g)、苯基三甲氧基矽烷(以下稱為「PMS」)9毫莫耳(1.69g)、及丙酮165.9g，昇溫至50℃。在以這樣的方式所得到的混合物中花費5分鐘滴入5%碳酸鉀水溶液4.70g(以碳酸鉀而計為1.7毫莫耳)之後，花費20分鐘滴入水1700毫莫耳(30.60g)。此外，滴入時沒有發生顯著的溫度上昇。然後，在50℃以及在氮氣流下進行聚縮合反應4小時。

[0377] 然後，將反應溶液冷卻，進行水洗至下層液成為中性，取出上層液之後，在1mmHg、40℃的條件下，由上層液將溶劑餾除，而得到無色透明的液狀的生成物(含有環氧基的聚有機倍半矽氧烷)。

[0378] 製作出所得到的含有環氧基的聚有機倍半矽

氧烷(S-1)100質量份、甲基異丁基酮(關東化學股份有限公司製)20質量份、及硬化觸媒1([二苯基[4-(苯基硫代)苯基]銻參(五氟乙基)三氟磷酸酯])1質量份的混合溶液，以此作為硬化樹脂液。

[0379]

<聚醯亞胺薄膜的物性值的測定>

測定如上述方式所得到的聚醯亞胺薄膜101～117的總透光率、YI值、溶解度。

[0380]

(總透光率)

各聚醯亞胺薄膜的總透光率，是對於1枚在23℃、55%RH的空調室中調濕24小時的試樣，依據JIS K 7375，使用日立High Technologies股份有限公司的分光光度計U-3300，測定可見光區(400～700nm的範圍)的穿透率，求得10次測定的平均值，依照以下的評估基準進行評估。

[0381]

◎：88%以上

○；80%以上，未滿88%

×：未滿80%

(黃色指數值(YI值))

對於各聚醯亞胺薄膜試樣1枚，依據JIS K 7373-2006，使用日立High Technologies股份有限公司的分光光度計U-3300與附屬的彩度計算程式等進行測定。求得10次

測定的平均值，依照以下的評估基準進行評估。

[0382]

◎：0.3以上，未滿2.0

○：2.0以上，未滿4.0

×：4.0以上

(溶解度)

使各聚醯亞胺薄膜在25℃下溶於二氯甲烷100g，測定可溶解的上限。依照以下的評估基準進行評估。

[0383]

○：溶解度1g以上

×：溶解度未滿1g

<顯示裝置表面構件的評估>

評估前述顯示裝置表面構件101～120的硬化樹脂層密著性、耐光YI值、鉛筆硬度。

[0384]

(硬化樹脂層密著性)

在各顯示裝置表面構件的表面，依據JIS K 5400，以切割器劃出傷痕，製作出100個1mm見方的棋盤格，並貼上玻璃紙接著膠帶(積水化學製，#252、25mm寬、SP黏著力：7.35mN/25mm寬)。將此膠帶的一端保持與試樣的表面垂直，並瞬間剝離，觀察殘留的棋盤格數目。以剝離後殘存的棋盤格數目相對於剝離前的棋盤格數目(100)的比例作為硬化樹脂密著性的基準。此外，在表記硬化樹脂層

密著性時，是以[殘存的棋盤格數目]/[剝離前的棋盤格數目(100)]的分數來表記。

[0385]

(鉛筆硬度)

依據 JIS K5400 的鉛筆高度評估法來測定各顯示裝置表面構件的表面硬度。具體而言，將各顯示裝置表面構件在 23℃、55%·RH 下調濕 24 小時。然後，將硬化樹脂層的表面，使用 1kg 的砝碼，以各硬度的鉛筆刮搔，重覆操作 5 次，求得傷痕為 1 條以下的硬度的最大值。最大值之值愈大，代表硬度愈高。

[0386]

(耐光 YI 值)

對於各顯示裝置表面構件，在 63℃、40%RH 的環境下，使用金屬鹵素燈，以 100mW/cm² 的光量照射 15 分鐘。依照前述 YI 值的測定方法來測定、評估照射後各試樣的 YI 值。

[0387] 將各聚醯亞胺薄膜的組成、聚醯亞胺薄膜 101～117 的總透光率、YI 值、溶解度的測定結果揭示於表 1。

[0388] 另外，將顯示裝置表面構件 101～120 的硬化樹脂層密著性、耐光 YI 值、鉛筆硬度的評估結果揭示於表 2。

[0389]

[表1]

聚醯亞胺 薄膜 編號	聚醯亞胺薄膜				聚醯亞胺薄膜 物性評估			備考
	酸酐 種類	二胺 種類	添加化合物 (一般式(1)所表示 的化合物等)	膜厚 [μm]	全光線 穿透率	YI值	溶解度	
101	1	1	1	20	◎	◎	○	本發明
102	1 + 5 *	1	1	20	◎	◎	○	本發明
103	1 + 5 *	1	2	20	◎	◎	○	本發明
104	1 + 5 *	1	12	20	◎	◎	○	本發明
105	1 + 5 *	1	TINUVIN 400	20	◎	◎	○	本發明
106	1 + 5 *	1	TINUVIN 405	20	◎	◎	○	本發明
107	1 + 5 *	1	TINUVIN 400	50	◎	◎	○	本發明
108	1 + 5 *	1	TINUVIN 400	100	◎	◎	○	本發明
109	2	※A	1	20	◎	◎	○	本發明
110	2	※A	TINUVIN 400	20	◎	◎	○	本發明
111	2	※A	TINUVIN 405	20	◎	◎	○	本發明
112	2	2	TINUVIN 400	20	◎	◎	○	本發明
113	3	4	TINUVIN 400	20	◎	◎	○	本發明
114	2	4	TINUVIN 400	20	◎	◎	○	本發明
115	1 + 5 *	1	—	20	◎	◎	○	比較例
116	1 + 5 *	1	※B	20	◎	◎	○	比較例
117	※C	※D	1	20	×	×	○	比較例

* 酸酐1與酸酐5的混合比率是以7：3(莫耳比)來添加。

※A：4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四甲基二苯基甲烷

※B：2,4-二羥基二苯酮

※C：2,2-雙(4-(3,4-二羧苯氧基)苯基)丙烷二酸酐

※D：間苯二胺

[0390]

[表2]

顯示裝置 表面構件 編號	聚醯亞胺 薄膜 編號	硬化樹脂層 編號	顯示裝置表面構件評估			備考
			硬化樹脂層 密著性	鉛筆硬度	耐光YI值	
101	101	1	100/100	3 H	◎	本發明
102	102	1	100/100	5 H	◎	本發明
103	103	1	100/100	5 H	◎	本發明
104	104	1	100/100	5 H	◎	本發明
105	105	1	100/100	5 H	◎	本發明
106	106	1	100/100	5 H	◎	本發明
107	107	1	100/100	6 H	◎	本發明
108	108	1	100/100	7 H	◎	本發明
109	109	1	98/100	2 H	◎	本發明
110	110	1	97/100	2 H	◎	本發明
111	111	1	95/100	2 H	◎	本發明
112	112	1	91/100	2 H	◎	本發明
113	113	1	93/100	3 H	◎	本發明
114	114	1	97/100	3 H	◎	本發明
115	115	1	65/100	2 H	◎	比較例
116	116	1	58/100	2 H	◎	比較例
117	105	2	100/100	4 H	◎	本發明
118	105	3	100/100	4 H	◎	本發明
119	105	4	100/100	9 H	◎	本發明
120	117	1	90/100	2 H	×	比較例

[0391] 如表1所示般。可知本發明所關連的聚醯亞胺薄膜為總透光率及YI值優異的透明無著色薄膜。

[0392] 如表2所示般，可知本發明之顯示裝置表面構件的硬化樹脂層密著性良好，鉛筆硬度高、耐光YI值低。

[產業上的可利用性]

[0393] 本發明之顯示裝置表面構件為具有與硬化樹脂層的密著性經過改良之聚醯亞胺薄膜的顯示裝置表面構件，因此適合作為有機電致發光裝置或可撓顯示器用的表

面構件。

【符號說明】

[0394]

10：聚醯亞胺薄膜

20：硬化樹脂層

101：顯示裝置表面構件

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種顯示裝置表面構件，其係具有聚醯亞胺薄膜之顯示裝置表面構件，其特徵為：

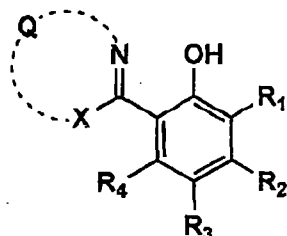
前述聚醯亞胺薄膜的總透光率為80%以上，及黃色指數值(YI值)為4.0以下，

前述聚醯亞胺薄膜在25℃下相對於二氯甲烷100g溶解1g以上，且

前述聚醯亞胺薄膜含有具有下述一般式(1)所表示的構造之化合物，

[化學式1]

一般式(1)



(式中，X表示雜原子或碳原子，Q表示與氮原子及X一起形成芳香族雜環所必要的原子群， $R_1 \sim R_4$ 分別表示氫原子或取代基)。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之顯示裝置表面構件，其中在前述聚醯亞胺薄膜任一面的表面設置硬化樹脂層。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之顯示裝置表面構件，其中

前述一般式(1)所表示的構造的芳香族雜環為三唑環或三嗪環。

【第4項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之顯示裝置表面構件，其中前述聚醯亞胺薄膜所含的聚醯亞胺為氟化聚醯亞胺。

【第5項】

一種顯示裝置表面構件之製造方法，其係製造如申請專利範圍第1至4項中任一項之顯示裝置表面構件之顯示裝置表面構件之製造方法，其特徵為：

前述聚醯亞胺薄膜所含的聚醯亞胺為使用2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-TFDB)作為二胺，使用2,2'-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酸酐、或聯苯四羧酸二酐作為酸二酐進行聚合所合成出的聚醯亞胺，且

使用前述合成的聚醯亞胺來製造聚醯亞胺薄膜。

【發明圖式】

圖 1

