



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119894963 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 25

(21) 申请号 202380065052.4

(22) 申请日 2023.09.13

(30) 优先权数据

2022-148523 2022.09.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/033284 2023.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/058194 JA 2024.03.21

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 星野舜 村谷孝博 铃木纮二

石井健太郎 田山琢朗

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

聚酰亚胺薄膜的制造方法

(57) 摘要

一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其具有:工序1,在50~120°C下从包含具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体及溶剂的清漆中去除溶剂、进行干燥;及工序2,在300~400°C保持10~120分钟后,在420~500°C保持,从而进行酰亚胺化,所述聚酰胺酸部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元,提供所述源自二胺的结构单元的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

1. 一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其具有:

工序1,在50~120°C下从包含具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体及溶剂的清漆中去除溶剂、进行干燥,及

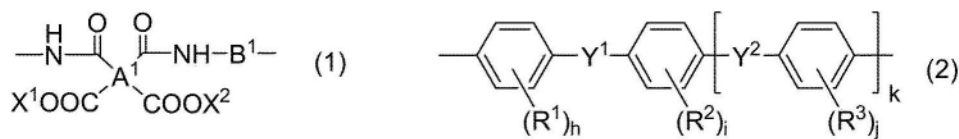
工序2,在300~400°C保持10~120分钟后,在420~500°C保持,从而进行酰亚胺化,

所述聚酰胺酸部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元,提供所述源自二胺的结构单元的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

2. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体为选自自由聚酰胺酸及酰亚胺-酰胺酸共聚物组成的组中的至少一者。

3. 根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,提供所述源自四羧酸二酐的结构单元的四羧酸二酐含有电子亲和力为2.5eV以下的四羧酸二酐。

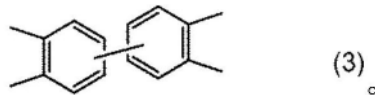
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,所述聚酰亚胺前体含有下式(1)所示的重复单元,



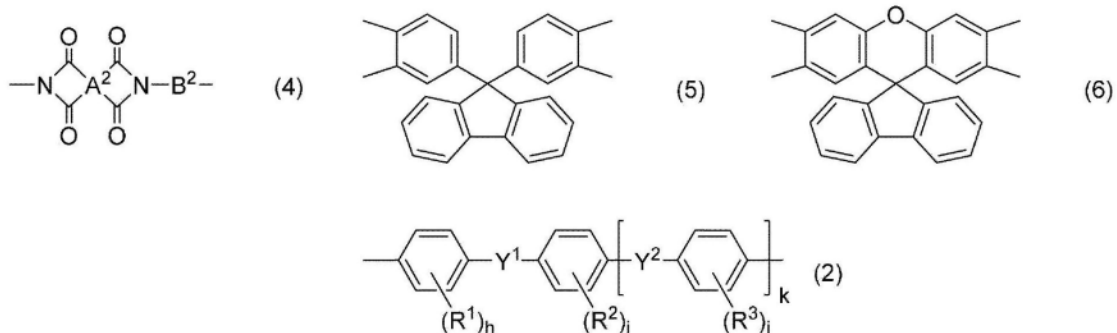
式(1)中,A¹为碳数4~39的4价芳香族基团,A¹任选具有选自自由-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-、-OCO-、-COO-、-NHC(=O)-、-CONH-、及-S-组成的组中的至少一者作为键合基团,B¹为上述通式(2)所示的基团,X¹、X²各自独立地为氢原子、碳数1~6的烷基、或碳数3~9的烷基甲硅烷基,

式(2)中,Y¹、Y²各自独立地表示单键、-COO-所示的基团、或-OCO-所示的基团,R¹、R²、R³各自独立地表示碳数1~20的有机基团,h、i、j、k为0~4的整数。

5. 根据权利要求4所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,A¹为下式(3)所示的基团,



6. 根据权利要求2至5中任一项所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,所述酰亚胺-酰胺酸共聚物含有下式(4)所示的重复单元,



式(4)中,A²为选自自由上式(5)所示的基团及上式(6)所示的基团组成的组中的至少一者,B²为上述通式(2)所示的基团,

式(2)中,Y¹、Y²各自独立地表示单键、-COO-所示的基团、或-OCO-所示的基团,R¹、R²、R³各自独立地表示碳数1~20的有机基团,h、i、j、k为0~4的整数。

7. 一种聚酰亚胺薄膜,其通过权利要求1至6中任一项所述的制造方法获得。

8. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺薄膜,其中,使用差热热重同步测定装置以升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 从 40°C 升温到 550°C 而测定的 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的重量减少率成为 0.2% 以下。

9. 根据权利要求7或8所述的聚酰亚胺薄膜,其中,厚度为 $10\mu\text{m}$ 时的聚酰亚胺薄膜的黄色指数小于30,对厚度 $10\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜以试验片尺寸 $10\text{mm}\times 70\text{mm}$ 、夹具间距离 50mm 进行拉伸试验时的拉伸伸长率为 10% 以上。

聚酰亚胺薄膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰亚胺薄膜的制造方法。

背景技术

[0002] 关于聚酰亚胺树脂,在电气电子部件等领域研究了各种各样的用途。例如,为了将器件轻量化、挠性化,期望将液晶显示器、OLED显示器等图像显示装置中使用的玻璃基板代替为塑料基板,进行了适合作为该塑料基板的聚酰亚胺薄膜的研究。这样的用途的聚酰亚胺薄膜要求各种性能。

[0003] 对于这样的要求,例如,专利文献1以获得残留应力低、翘曲少、黄色度小、伸长率高的聚酰亚胺薄膜作为目的,公开了特征在于以特定比率含有2种特定酰胺酸结构单元的聚酰亚胺前体。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2017/051827号

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 如前述,对于特定用途的聚酰亚胺薄膜要求无色透明性、高拉伸伸长率、低残留应力。尤其是,TFT的器件类型为LTPS(低温多晶硅TFT)时,其处理温度超过400°C,成为基板的聚酰亚胺要求能耐受在400°C以上的高温进行多次处理的耐热性,要求即使在这样的热历程中仍然维持无色透明性及高拉伸伸长率。

[0009] 另一方面,聚酰亚胺前体在干燥中经过热酰亚胺化及分子量增加,而表现高伸长率、耐热性,基于其特性,若干燥的温度、时间调整不适当时,热酰亚胺化及分子量增加未能如预期进行,无法耐受干燥温度,透明性、拉伸伸长率受损。

[0010] 专利文献1公开了减小残留应力并减小黄色度的技术,但作为稳定制造这样的聚酰亚胺薄膜的方法尚不充分,尤其是尚未能够获得维持透明性及低黄色度且耐热性也优异的聚酰亚胺薄膜。

[0011] 本发明鉴于这样的状况,本发明的课题在于,提供一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其能够充分实现聚酰亚胺前体的酰亚胺化反应及高分子量化,能获得具有高无色透明性及高伸长率且耐热性也优异的聚酰亚胺薄膜。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人们发现,通过从源自具有特定的电离电势的二胺的结构单元的聚酰亚胺前体清漆中去除溶剂,并在多个温度分阶段保持而酰亚胺化,能够解决上述课题,从而完成了发明。

[0014] 即,本发明涉及下述[1]~[9]。

[0015] [1]一种聚酰亚胺薄膜的制造方法,其具有:

[0016] 工序1,在50~120°C下从包含具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体及溶剂的清漆中去除溶剂、进行干燥,及

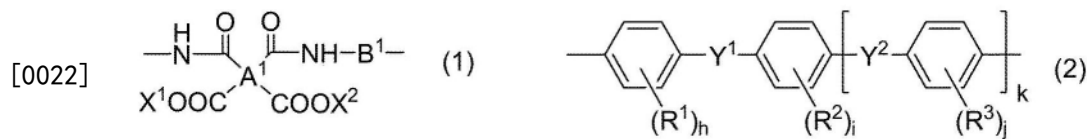
[0017] 工序2,在300~400°C保持10~120分钟后,在420~500°C保持,从而进行酰亚胺化,

[0018] 所述聚酰胺酸部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元,提供所述源自二胺的结构单元的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

[0019] [2]根据前述[1]所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体为选自由聚酰胺酸及酰亚胺-酰胺酸共聚物组成的组中的至少一者。

[0020] [3]根据前述[1]或[2]所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,提供所述源自四羧酸二酐的结构单元的四羧酸二酐含有电子亲和力为2.5eV以下的四羧酸二酐。

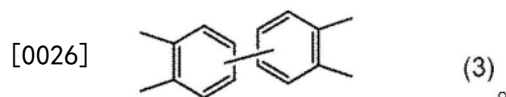
[0021] [4]根据前述[1]至[3]中任一项所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,所述聚酰亚胺前体含有下式(1)所示的重复单元,



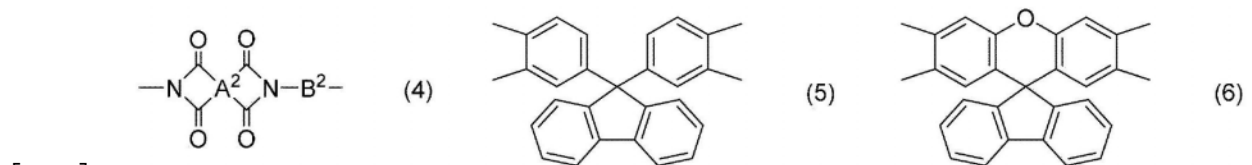
[0023] 式(1)中,A¹为碳数4~39的4价芳香族基团,A¹任选具有选自由-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-、-OCO-、-COO-、-NHCO-、-CONH-、及-S-组成的组中的至少一者作为键合基团,B¹为上述通式(2)所示的基团,X¹、X²各自独立地为氢原子、碳数1~6的烷基、或碳数3~9的烷基甲硅烷基,

[0024] 式(2)中,Y¹、Y²各自独立地表示单键、-COO-所示的基团、或-OCO-所示的基团,R¹、R²、R³各自独立地表示碳数1~20的有机基团,h、i、j、k为0~4的整数。

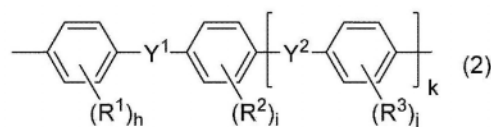
[0025] [5]根据前述[4]所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,A¹为下式(3)所示的基团,



[0027] [6]根据前述[2]至[5]中任一项所述的聚酰亚胺薄膜的制造方法,其中,所述酰亚胺-酰胺酸共聚物含有下式(4)所示的重复单元,



[0028]



[0029] 式(4)中,A²为选自由上式(5)所示的基团及上式(6)所示的基团组成的组中的至少一者,B²为上述通式(2)所示的基团,

[0030] 式(2)中,Y¹、Y²各自独立地表示单键、-COO-所示的基团、或-OCO-所示的基团,R¹、R²、R³各自独立地表示碳数1~20的有机基团,h、i、j、k为0~4的整数。

[0031] [7]一种聚酰亚胺薄膜,其通过前述[1]至[6]中任一项所述的制造方法获得。

[0032] [8]根据前述[7]所述的聚酰亚胺薄膜,其中,使用差热热重同步测定装置以升温速度10°C/分从40°C升温到550°C而测定的300~400°C的重量减少率成为0.2%以下。

[0033] [9]根据前述[7]或[8]所述的聚酰亚胺薄膜,其中,厚度为10 μ m时的聚酰亚胺薄膜的黄色指数小于30,对厚度10 μ m的聚酰亚胺薄膜以试验片尺寸10mm \times 70mm、夹具间距离50mm进行拉伸试验时的拉伸伸长率为10%以上。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,能够提供聚酰亚胺薄膜的制造方法,其能够充分实现聚酰亚胺前体的酰亚胺化反应及高分子量化,能获得具有高无色透明性及高伸长率且耐热性也优异的聚酰亚胺薄膜。

具体实施方式

[0036] [聚酰亚胺薄膜的制造方法]

[0037] 本发明的聚酰亚胺薄膜的制造方法具有:工序1,在50~120°C下从包含具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体及溶剂的清漆中去除溶剂、进行干燥;及工序2,在300~400°C保持10~120分钟后,在420~500°C保持,从而进行酰亚胺化;前述聚酰胺酸部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元,提供前述源自二胺的结构单元的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

[0038] [工序1]

[0039] 本发明的聚酰亚胺薄膜的制造方法如同前述,具有工序1及工序2。工序1为在50~120°C下从包含具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体及溶剂的清漆中去除溶剂、进行干燥的工序,前述聚酰胺酸部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元,提供前述源自二胺的结构单元的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

[0040] <具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体>

[0041] 关于工序1使用的清漆中包含的具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体,其具有聚酰胺酸部分,聚酰胺酸部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元,提供前述源自二胺的结构单元的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺,且为工序2的酰亚胺化后成为聚酰亚胺者即可,无特别限制。

[0042] 具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体优选为选自由聚酰胺酸及酰亚胺-酰胺酸共聚物组成的组中的至少一者,更优选为酰亚胺-酰胺酸共聚物。酰亚胺-酰胺酸共聚物是1分子中具有酰胺酸部分(聚酰胺酸部分)及酰亚胺部分(聚酰亚胺部分)的共聚物。

[0043] [聚酰胺酸]

[0044] 对于聚酰胺酸,其是作为酰亚胺化后成为聚酰亚胺的结构、仅具有酰胺酸部分(聚酰胺酸部分)而没有酰亚胺部分(聚酰亚胺部分)的聚合物。

[0045] 聚酰胺酸部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元,提供前述源自二胺的结构单元的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

[0046] (源自四羧酸二酐的结构单元(结构单元AA))

[0047] 构成聚酰胺酸部分的源自四羧酸二酐的结构单元以下也称为“结构单元AA”。

[0048] 提供源自四羧酸二酐的结构单元(结构单元AA)的四羧酸二酐优选含有电子亲和

[0060] 通过使结构单元AA含有前述结构单元,可获得具有高伸长率且具有高无色透明性的聚酰亚胺薄膜。

[0061] 结构单元AA还可以含有源自式(a1)表示的化合物的结构单元或源自式(a2)表示的化合物的结构单元以外的结构单元。

[0062] 结构单元AA中,源自式(a1)表示的化合物的结构单元及源自式(a2)表示的化合物的结构单元的合计的比率优选为45摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为99摩尔%以上。该比率的上限值无特别限定,为100摩尔%以下。结构单元AA优选含有选自由源自式(a1)表示的化合物的结构单元及源自式(a2)表示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,更优选含有源自式(a1)表示的化合物的结构单元。另外,结构单元AA更优选为选自由源自式(a1)表示的化合物的结构单元及源自式(a2)表示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,进一步优选为源自式(a1)表示的化合物的结构单元。

[0063] 结构单元AA含有源自式(a1)表示的化合物的结构单元及源自式(a2)表示的化合物的结构单元时,结构单元AA中的各结构单元的比率无特别限制,可采用任意的比率。

[0064] (源自二胺的结构单元(结构单元AB))

[0065] 源自构成聚酰胺酸部分的二胺的结构单元以下也称为“结构单元AB”。

[0066] 提供源自二胺的结构单元(结构单元AB)的二胺含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

[0067] 作为获得的聚酰亚胺薄膜成为低无色透明性的原因,有电荷在分子内移动的程度。成为原料的二胺的电离电势(I_p)越低,则电荷移动越容易,因此获得的聚酰亚胺薄膜越成为低无色透明性。因此,可以认为为了使聚酰亚胺薄膜成为高无色透明性,二胺的电离电势(I_p)优选高。

[0068] 另一方面,一般而言,成为原料的二胺的电离电势(I_p)越高,则反应性越下降。因此,热酰亚胺化未在适当干燥条件进行时,不进行充分的热酰亚胺化及分子量的增加,反而有可能有损无色透明性。可以认为根据本发明的制造方法,即使使用如前述的对于高无色透明性有效果但反应性低的原料,也能充分热酰亚胺化,且能够进行分子量的增加,因此获得的聚酰亚胺薄膜成为高无色透明性,进而也具有更高伸长率及耐热性。

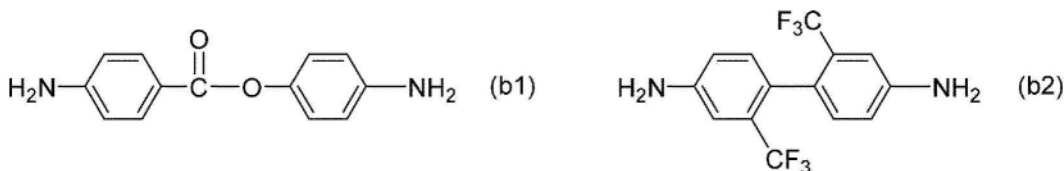
[0069] 提供源自二胺的结构单元(结构单元AB)的二胺优选含有电离电势(I_p)为7.10eV以上的二胺,更优选含有电离电势(I_p)为7.20eV以上的二胺,进一步优选含有电离电势(I_p)为7.30eV以上的二胺。

[0070] 前述二胺的电离电势(I_p)是通过使用了Gaussian 16W的DFT法,采用使用了非限制哈特里-福克法(Unrestricted Hartree-Fock method)的B3LYP作为泛函、采用6-311++G(d,p)作为构成分子轨道的基函数、采用使用了限制哈特里-福克法(Restricted Hartree-Fock method)的B3LYP/6-311G(d)基组进行优化而得的参数作为各二胺的结构参数,从而算出的值。

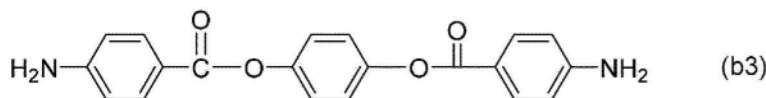
[0071] 前述二胺的电离电势(I_p)为对称单体的情况下,2个氨基的电离电势(I_p)相同,因此电离电势的值为1个。另一方面,在非对称单体的情况下,2个氨基的电离电势(I_p)不同,因此电离电势的值为2个。在非对称单体的情况下,第一电离电势及第二电离电势均为7.10eV以上时,设为“二胺的电离电势(I_p)为7.10eV以上”。

[0072] 结构单元AB优选含有源自电离电势 (Ip) 为7.10eV以上的二胺的结构单元,更优选含有源自电离电势 (Ip) 为7.20eV以上的二胺的结构单元,进一步优选含有源自电离电势 (Ip) 为7.30eV以上的二胺的结构单元。

[0073] 作为提供源自电离电势 (Ip) 为7.10eV以上的二胺的结构单元的化合物,优选为选自由下式 (b1) 所示的化合物、式 (b2) 所示的化合物及式 (b3) 所示的化合物组成的组中的至少一者,更优选为下式 (b1) 所示的化合物。



[0074]



[0075] 式 (b1) 所示的化合物为4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯 (4-BAAB) (Ip:7.59eV及7.68eV)。

[0076] 式 (b2) 所示的化合物为2,2'-双(三氟甲基)联苯胺 (TFMB) (Ip:7.55eV)。

[0077] 式 (b3) 所示的化合物为1,4-双(4-氨基苯甲酰氧基)苯 (ABHQ) (Ip:7.64eV)。

[0078] 通过结构单元AB含有前述结构单元,获得具有高伸长率且具有高无色透明性,进而耐热性也优异的聚酰亚胺薄膜。

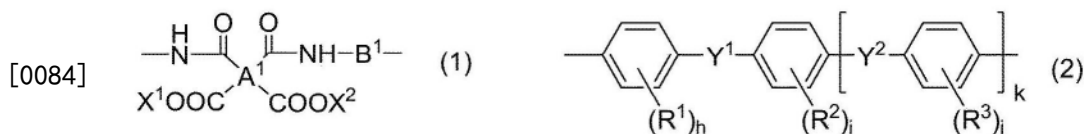
[0079] 结构单元AB也可含有源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元或源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元以外的结构单元。

[0080] 结构单元AB中,源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元的合计的比率优选为45摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为99摩尔%以上。该比率的上限值无特别限定,为100摩尔%以下。结构单元AB优选含有选自由源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,更优选含有源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元。另外,结构单元AB更优选为选自由源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,进一步优选为源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元。

[0081] 结构单元AB含有源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元时,结构单元AB中的各结构单元的比率无特别限制,可采用任意的比率。

[0082] (式 (1) 所示的重复单元 (酰胺酸部分))

[0083] 前述聚酰亚胺前体优选含有下式 (1) 所示的重复单元。下式 (1) 所示的重复单元为酰胺酸部分 (聚酰胺酸部分),因此,前述聚酰亚胺前体包含于为聚酰胺酸的情况、也包含于为酰亚胺-酰胺酸共聚物的情况。



[0084]

[0085] (式 (1) 中, A¹ 为碳数4~39的4价芳香族基团,且任选具有选自由-O-、-SO₂-、-CO-、-

CH_2^- 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-$ 、 $-\text{OCO}^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NHCO}^-$ 、 $-\text{CONH}^-$ 、及 $-\text{S}-$ 组成的组中的至少一者作为键合基团, B^1 为上述通式(2)所示的基团, X^1 、 X^2 各自独立地为氢原子、碳数1~6的烷基、或碳数3~9的烷基甲硅烷基。)

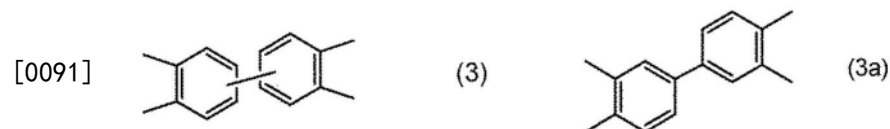
[0086] 式(2)中, Y^1 、 Y^2 各自独立地表示单键、 $-\text{COO}-$ 所示的基团、或 $-\text{OCO}-$ 所示的基团。 R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示碳数1~20的有机基团。 h 、 i 、 j 、 k 为0~4的整数。

[0087] 前述式(1)中, A^1 为碳数4~39的4价芳香族基团,且任选具有选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、及 $-\text{S}-$ 组成的组中的至少一者作为键合基团。

[0088] A^1 是从四羧酸二酐除去2个二羧酸酐部分(4个羧基部分)而得的, A^1 及其键合的4个羰基是源自四羧酸二酐的结构单元。

[0089] 在此,4价芳香族基团是指键合于酰亚胺基的4个碳均为芳香族碳。另外,前述键合基团是指 A^1 含有2个以上的芳香环时,将各芳香环键合的键合基团。需要说明的是,键合基团不限于这些。通过 A^1 为芳香族基团,聚酰亚胺的耐热性变得良好,因此优选。

[0090] A^1 为碳数4~39的4价芳香族基团,其中,优选为下式(3)所示的基团,更优选为下式(3a)所示的基团。

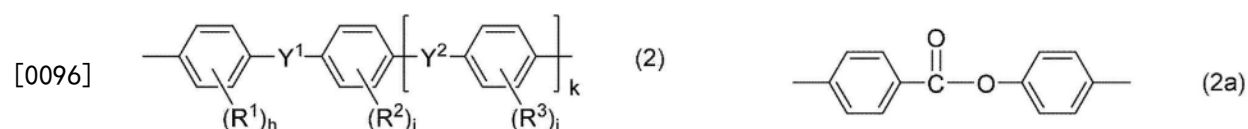


[0092] 前述式(1)中, X^1 、 X^2 各自独立地为氢原子、碳数1~6的烷基、或碳数3~9的烷基甲硅烷基,优选为氢原子。

[0093] 前述式(1)中, B^1 为下列通式(2)所示的基团。

[0094] 式(2)中, Y^1 、 Y^2 各自独立地表示 $-\text{COO}-$ 所示的基团、或 $-\text{OCO}-$ 所示的基团。 R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示碳数1~20的有机基团,优选为氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~10的芳基、或三氟甲基,优选为氢原子。 h 、 i 、 j 、 k 为0~4的整数,优选为0。

[0095] 式(2)所示的基团中,优选下式(2a)所示的基团。



[0097] 式(2)中, Y^1 、 Y^2 各自独立地表示 $-\text{COO}-$ 所示的基团、或 $-\text{OCO}-$ 所示的基团。 R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示碳数1~20的有机基团。 h 、 i 、 j 、 k 为0~4的整数。

[0098] (聚酰胺酸的构成)

[0099] 前述聚酰亚胺前体为聚酰胺酸的情况下,酰胺酸部分相对于聚酰胺酸的质量比率优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更优选为82质量%以上,优选为85质量%以上,更优选为90质量%以上,优选为95质量%以上,上限无限制,为100质量%以下。

[0100] 前述聚酰亚胺前体为聚酰胺酸的情况下,酰胺酸部分相对于聚酰胺酸的摩尔比率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上,优选为82摩尔%以上,更优选为85摩尔%以上,优选为90摩尔%以上,优选为95摩尔%以上,上限无限制,为100摩尔%以下。

[0101] [酰亚胺-酰胺酸共聚物]

[0102] 酰亚胺-酰胺酸共聚物在1分子中具有酰胺酸部分(聚酰胺酸部分)及酰亚胺部分(聚酰亚胺部分)。

[0103] 其中,酰胺酸部分(聚酰胺酸部分)和前述[聚酰胺酸]同样,优选构成也相同。

[0104] 因此,以下针对酰亚胺部分(聚酰亚胺部分)进行说明。

[0105] (源自四羧酸二酐的结构单元(结构单元IA))

[0106] 前述聚酰亚胺部分具有源自四羧酸二酐的结构单元及源自二胺的结构单元。

[0107] 构成聚酰亚胺部分的源自四羧酸二酐的结构单元以下也称为“结构单元IA”。

[0108] 提供源自四羧酸二酐的结构单元(结构单元IA)的四羧酸二酐优选含有电子亲和力为2.5eV以下的四羧酸二酐。

[0109] 作为获得的聚酰亚胺薄膜成为低无色透明性的原因,有电荷在分子内移动容易程度。成为原料的四羧酸二酐的电子亲和力(Ea)越高则电荷移动变得越容易,因此获得的聚酰亚胺薄膜越成为低无色透明性。因此,为了使聚酰亚胺薄膜成为高无色透明性,可以认为四羧酸二酐的电子亲和力(Ea)优选低。

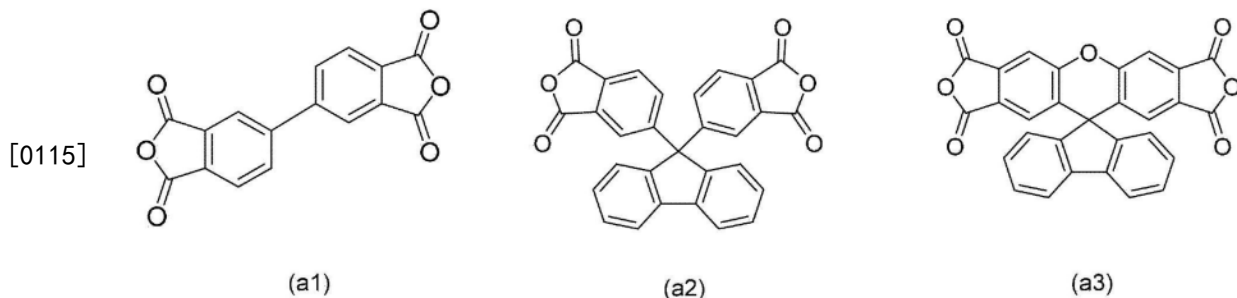
[0110] 提供源自四羧酸二酐的结构单元(结构单元IA)的四羧酸二酐优选含有电子亲和力为2.5eV以下的四羧酸二酐,更优选含有电子亲和力为2.4eV以下的四羧酸二酐,进一步优选含有电子亲和力为2.3eV以下的四羧酸二酐。

[0111] 前述四羧酸二酐的Ea是通过使用了Gaussian 16W的DFT法,采用使用了非限制哈特里-福克法(Unrestricted Hartree-Fock method)的B3LYP作为泛函、采用6-311++G(d,p)作为构成分子轨道的基函数、采用使用了限制哈特里-福克法(Restricted Hartree-Fock method)的B3LYP/6-311G(d)基组进行优化而得的参数作为各四羧酸二酐的结构参数,从而算出的值。

[0112] 关于前述四羧酸二酐的电子亲和力,在对称单体的情况下,2个酸二酐基的电子亲和力相同,因此电子亲和力的值为1个。另一方面,在非对称单体的情况下,2个酸二酐基的电子亲和力不同,因此电子亲和力的值为2个。在非对称单体的情况下,第一电子亲和力与第二电子亲和力均为2.3eV以下时,设为“四羧酸二酐的电子亲和力为2.3eV以下”。

[0113] 结构单元IA优选含有源自电子亲和力为2.5eV以下的四羧酸二酐的结构单元,更优选含有源自电子亲和力为2.4eV以下的四羧酸二酐的结构单元,进一步优选含有源自电子亲和力为2.3eV以下的四羧酸二酐的结构单元。

[0114] 提供源自电子亲和力为2.5eV以下的四羧酸二酐的结构单元的化合物优选为选自由下式(a1)所示的化合物、式(a2)所示的化合物及式(a3)所示的化合物组成的组中的至少一者,更优选为下式(a2)所示的化合物。



[0116] 式(a1)所示的化合物为3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(s-BPDA) (E_a :2.24eV)。

[0117] 式(a2)所示的化合物为9,9'-双(3,4-二羧基苯基)茱二酸酐(BPAF) (E_a :1.94eV)。

[0118] 式(a3)所示的化合物为螺[11H-二呋喃[3,4-b:3',4'-i]咕吨-11,9'-[9H]茱]-1,3,7,9-四酮(SFDA) (E_a :2.08eV)。

[0119] 通过结构单元IA含有前述结构单元,可获得具有高伸长率且具有高无色透明性,进而耐热性也优异的聚酰亚胺薄膜。

[0120] 结构单元IA也可含有源自式(a1)所示的化合物的结构单元或源自式(a2)所示的化合物的结构单元以外的结构单元。

[0121] 结构单元IA中,源自式(a1)所示的化合物的结构单元及源自式(a2)所示的化合物的结构单元的合计的比率优选为45摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为99摩尔%以上。该比率的上限值无特别限定,为100摩尔%以下。结构单元IA中优选含有选自由源自式(a1)所示的化合物的结构单元及源自式(a2)所示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,更优选含有源自式(a2)所示的化合物的结构单元。另外,结构单元IA更优选为选自由源自式(a1)所示的化合物的结构单元及源自式(a2)所示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,进一步优选为源自式(a1)所示的化合物的结构单元。

[0122] 结构单元IA含有源自式(a1)所示的化合物的结构单元及源自式(a2)所示的化合物的结构单元时,结构单元IA中的各结构单元的比率无特别限制,可采用任意的比率。

[0123] (源自二胺的结构单元(结构单元IB))

[0124] 构成聚酰亚胺部分的源自二胺的结构单元以下也称为“结构单元IB”。

[0125] 提供源自二胺的结构单元(结构单元IB)的二胺优选含有电离电势为7.10eV以上的二胺。

[0126] 作为获得的聚酰亚胺薄膜成为低无色透明性的原因,有电荷在分子内的移动容易程度。成为原料的二胺的电离电势(I_p)越低,电荷移动变得越容易,因此获得的聚酰亚胺薄膜成为低无色透明性。因此,可以认为为了使聚酰亚胺薄膜成为高无色透明性,二胺的电离电势(I_p)优选高。

[0127] 提供源自二胺的结构单元(结构单元IB)的二胺优选含有电离电势(I_p)为7.10eV以上的二胺,更优选含有电离电势(I_p)为7.20eV以上的二胺,进一步优选含有电离电势(I_p)为7.30eV以上的二胺。

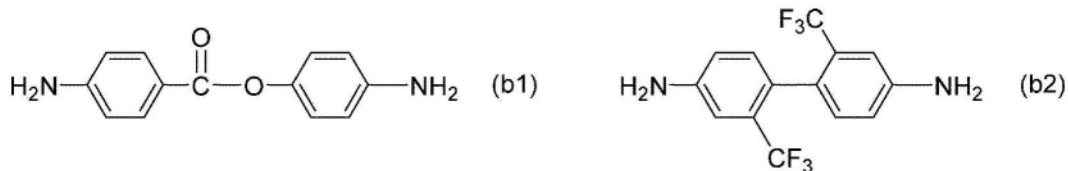
[0128] 前述二胺的电离电势(I_p)是通过使用了Gaussian 16W的DFT法,采用使用了非限制哈特里-福克法(Unrestricted Hartree-Fock method)的B3LYP作为泛函、采用6-311++G(d,p)作为构成分子轨道的基函数、采用使用了限制哈特里-福克法(Restricted Hartree-Fock method)的B3LYP/6-311G(d)基组进行优化而得的参数作为各二胺的结构参数,从而算出的值。

[0129] 关于前述二胺的电离电势(I_p),在对称单体的情况下,2个氨基的电离电势(I_p)相同,因此电离电势的值为1个。另一方面,在非对称单体的情况下,2个氨基的电离电势(I_p)不同,因此电离电势的值为2个。非对称单体的情况下,第一电离电势及第二电离电势均为7.10eV以上时,设为“二胺的电离电势(I_p)为7.10eV以上”。

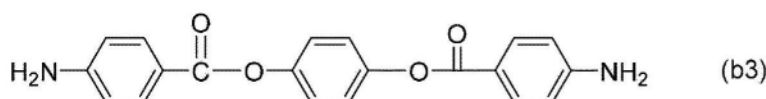
[0130] 结构单元IB优选含有源自电离电势(I_p)为7.10eV以上的二胺的结构单元,更优选

含有源自电离电势 (Ip) 为7.20eV以上的二胺的结构单元,进一步优选含有源自电离电势 (Ip) 为7.30eV以上的二胺的结构单元。

[0131] 提供源自电离电势 (Ip) 为7.10eV以上的二胺的结构单元的化合物优选为选自由下式 (b1) 所示的化合物、式 (b2) 所示的化合物及式 (b3) 所示的化合物组成的组中的至少一者,更优选为下式 (b1) 所示的化合物。



[0132]



[0133] 式 (b1) 所示的化合物为4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯 (4-BAAB) (Ip:7.59eV及7.68eV)。

[0134] 式 (b2) 所示的化合物为2,2'-双(三氟甲基)联苯胺 (TFMB) (Ip:7.55eV)。

[0135] 式 (b3) 所示的化合物为1,4-双(4-氨基苯甲酰氧基)苯 (ABHQ) (Ip:7.64eV)。

[0136] 通过结构单元IB含有前述结构单元,可获得具有高伸长率且具有高无色透明性的聚酰亚胺薄膜。

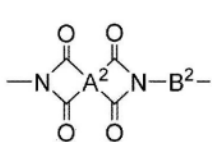
[0137] 结构单元IB也可含有源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元或源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元以外的结构单元。

[0138] 结构单元IB中,源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元的合计的比率优选为45摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为99摩尔%以上。该比率的上限值无特别限定,为100摩尔%以下。结构单元IB优选含有选自由源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,更优选含有源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元。另外,结构单元IB更优选为选自由源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元组成的组中的至少一者,进一步优选为源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元。

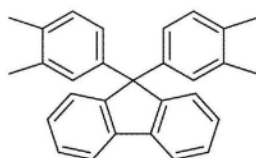
[0139] 结构单元IB含有源自式 (b1) 所示的化合物的结构单元及源自式 (b2) 所示的化合物的结构单元时,结构单元IB中的各结构单元的比率无特别限制,可采用任意的比率。

[0140] (式 (4) 所示的重复单元(酰亚胺部分))

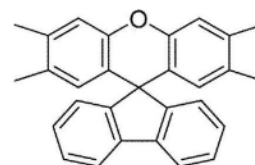
[0141] 作为前述聚酰亚胺前体使用的前述酰亚胺-酰胺酸共聚物优选含有下式 (4) 所示的重复单元。



(4)

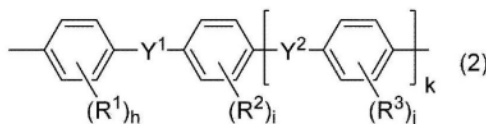


(5)



(6)

[0142]



(2)

[0143] 式(4)中, A²为选自由上式(5)所示的基团及上式(6)所示的基团组成的组中的至少一者, B²为上述通式(2)所示的基团。

[0144] 式(2)中, Y¹、Y²各自独立地表示单键、-COO-所示的基团、或-OCO-所示的基团。R¹、R²、R³各自独立地表示碳数1~20的有机基团。h、i、j、k为0~4的整数。

[0145] 前述式(4)中, A²为选自由上式(5)所示的基团及上式(6)所示的基团组成的组中的至少一者, 优选为上式(5)所示的基团。A²和式(1)中的A¹可以不同也可以相同, 优选为与A¹不同的碳数4~39的4价芳香族基团。

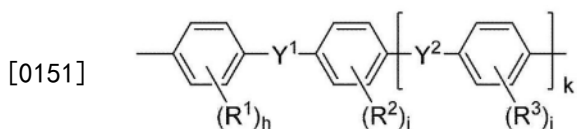
[0146] A²是从四羧酸二酐除去了2个二羧酸酐部分(4个羧基部分)的物质, A²及其键合的4个羰基是源自四羧酸二酐的结构单元。

[0147] 通过A²为式(5)所示的基团或式(6)所示的基团, 聚酰亚胺的耐热性变得良好, 因此优选。

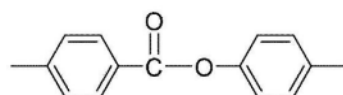
[0148] 前述式(4)中, B²为下列通式(2)所示的基团。

[0149] 式(2)中, Y¹、Y²各自独立地表示-COO-所示的基团、或-OCO-所示的基团。R¹、R²、R³各自独立地表示碳数1~20的有机基团, 优选为氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~10的芳基、或三氟甲基, 优选为氢原子。h、i、j、k为0~4的整数, 优选为0。

[0150] 式(2)所示的基团之中, 优选为下式(2a)所示的基团。



(2)



(2a)

[0152] 式(2)中, Y¹、Y²各自独立地表示-COO-所示的基团、或-OCO-所示的基团。R¹、R²、R³各自独立地为表示碳数1~20的有机基团。h、i、j、k为0~4的整数。

[0153] (酰亚胺-酰胺酸共聚物的构成)

[0154] 酰亚胺-酰胺酸共聚物中, 酰亚胺部分(式(4)所示的重复单元)与酰胺酸部分(式(1)所示的重复单元)的摩尔比[酰亚胺/酰胺酸], 从低黄色度、高耐热性、伸长率的观点出发, 优选为10/90~40/60, 更优选为10/90~30/70, 进一步优选为15/85~30/70。

[0155] 酰亚胺部分与酰胺酸部分的合计相对于酰亚胺-酰胺酸共聚物的质量比率优选为50质量%以上, 更优选为70质量%以上, 进一步优选为80质量%以上, 优选为82质量%以上, 更优选为85质量%以上, 优选为90质量%以上, 更优选为95质量%以上, 上限无限制, 为100质量%以下。

[0156] 酰亚胺部分与酰胺酸部分的合计相对于酰亚胺-酰胺酸共聚物的摩尔比率优选为50摩尔%以上, 更优选为70摩尔%以上, 进一步优选为80摩尔%以上, 优选为82摩尔%以

上,更优选为85摩尔%以上,优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,上限无限制,为100摩尔%以下。

[0157] [聚酰亚胺前体的制造方法]

[0158] 前述聚酰亚胺前体可用任何方法制造。聚酰亚胺前体为酰亚胺-酰胺酸共聚物时,优选利用具有下列工序a及工序b的制造方法获得。

[0159] 工序a:使构成酰亚胺部分的四羧酸二酐与二胺反应,获得酰亚胺低聚物的工序

[0160] 工序b:使工序1获得的酰亚胺低聚物与构成酰胺酸部分的四羧酸二酐及二胺反应,获得酰亚胺-酰胺酸共聚物的工序

[0161] 可以认为:根据本制造方法,酰亚胺部分及酰胺酸部分可控制成特定的结构,因此跟已知的酰亚胺部分与酰胺酸部分无规存在的酰亚胺-酰胺酸共聚物不同,根据基于各成分的热酰亚胺化反应性,具有聚酰亚胺部分及聚酰胺酸部分而能够获得可期待耐热性提高的酰亚胺-酰胺酸共聚物。

[0162] 另外,聚酰亚胺前体为聚酰胺酸的情况下,可仅利用前述工序b(不使用酰亚胺低聚物)而制造。即,通过具有获得酰亚胺-酰胺酸共聚物的工序的制造方法而得到是优选的,该获得酰亚胺-酰胺酸共聚物的工序中使构成酰胺酸部分的四羧酸二酐与二胺反应。优选的条件等与工序b同样。

[0163] 工序a,使构成酰亚胺部分的四羧酸二酐与二胺反应,获得酰亚胺低聚物的工序。

[0164] 工序a中,二胺相对于四羧酸二酐的摩尔比(二胺/四羧酸二酐)优选为1.01~2摩尔,更优选为1.05~1.9摩尔,进一步优选为1.1~1.7摩尔。

[0165] 工序a中用于获得酰亚胺低聚物的、使四羧酸二酐与二胺反应的方法无特别限制,可采用公知的方法。

[0166] 作为具体的反应方法,可以列举:(1)将四羧酸二酐、二胺、及反应溶剂投入反应器,在10~110°C搅拌0.5~30小时,之后升温并进行酰亚胺化反应的方法;(2)将二胺及反应溶剂投入反应器,使其溶解后,投入四羧酸二酐,根据需要在10~110°C搅拌0.5~30小时,之后升温并进行酰亚胺化反应的方法;(3)将四羧酸二酐、二胺、及反应溶剂投入反应器,立即升温并进行酰亚胺化反应的方法等。

[0167] 酰亚胺化反应中,优选使用Dean-Stark装置等,一边去除制造时生成的水一边进行反应。通过进行这样的操作,聚合度及酰亚胺化率能更加上升。

[0168] 上述酰亚胺化反应可使用公知的酰亚胺化催化剂。作为酰亚胺化催化剂,可以列举碱催化剂或酸催化剂。

[0169] 作为碱催化剂,可列举:吡啶、喹啉、异喹啉、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有机碱催化剂、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠等无机碱催化剂。

[0170] 另外,作为酸催化剂,可列举:巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羟基苯甲酸、对苯二甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、萘磺酸等。上述酰亚胺化催化剂可单独使用或组合使用2种以上。

[0171] 上述之中,从操作性的观点出发,优选碱催化剂,更优选有机碱催化剂,进一步优选选自三乙胺及三乙二胺中的1种以上,更进一步优选三乙胺。

[0172] 从反应率及抑制凝胶化等的观点出发,酰亚胺化反应的温度优选为120~250℃,更优选为160~200℃。另外,在生成水的馏出开始后反应时间优选为0.5~10小时。

[0173] 另外,工序a获得的酰亚胺低聚物优选在分子链的主链的两末端具有氨基。

[0174] 利用上述方法,可获得含有溶解于溶剂的酰亚胺低聚物的溶液。工序a获得的含有酰亚胺低聚物的溶液中,在不损害本发明的效果的范围,也可含有工序a中作为四羧酸二酐、二胺使用的成分的至少一部分作为未反应单体。

[0175] 从获得的聚酰亚胺薄膜的耐热性、机械强度的观点出发,工序a获得的酰亚胺低聚物的数均分子量(Mn)优选为1,000~100,000。另外,考虑同样的观点,重均分子量(Mw)优选为1,000~100,000。需要说明的是,该共聚物的数均分子量或重均分子量例如可通过凝胶过滤色谱法测定得到的标准聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)换算值求出或通过光散射法求出。

[0176] 工序b,其为使工序a获得的酰亚胺低聚物与构成酰胺酸部分的四羧酸二酐及二胺反应,获得含有由酰亚胺部分及酰胺酸部分构成的重复单元的酰亚胺-酰胺酸共聚物的工序。

[0177] 在工序b中用于获得酰亚胺-酰胺酸共聚物的、使四羧酸二酐与工序a获得的酰亚胺低聚物反应的方法无特别限制,可采用公知的方法。

[0178] 作为具体的反应方法,可列举:(1)将工序a获得的酰亚胺低聚物、四羧酸二酐、二胺及溶剂投入反应器,在0~120℃,优选为5~80℃的范围搅拌1~72小时的方法、(2)将工序a获得的酰亚胺低聚物及溶剂投入反应器,使其溶解后,投入四羧酸二酐、二胺,在0~120℃,优选为5~80℃的范围搅拌1~72小时的方法等。

[0179] 在80℃以下反应时,工序b获得的共聚物的分子量不会依存于聚合时的温度历程而变动,且也能抑制热酰亚胺化的进行,因此能稳定制造该共聚物。

[0180] 利用上述方法,可获得含有溶解于溶剂的酰亚胺-酰胺酸共聚物的共聚物溶液。另外,通过不使用酰亚胺低聚物的上述方法,可获得含有溶解于溶剂的聚酰胺酸的共聚物溶液。

[0181] 获得的聚酰亚胺前体溶液中的聚酰亚胺前体的浓度优选为1~50质量%,更优选为3~35质量%,进一步优选为5~30质量%。

[0182] 获得的共聚物溶液中的共聚物的浓度优选为1~50质量%,更优选为3~35质量%,进一步优选为5~30质量%。

[0183] 获得的聚酰胺酸溶液中的聚酰胺酸的浓度优选为1~50质量%,更优选为3~35质量%,进一步优选为5~30质量%。

[0184] 从获得的聚酰亚胺薄膜的机械强度的观点出发,聚酰亚胺前体的数均分子量优选为5,000~500,000。另外,从同样的观点出发,聚酰亚胺前体的重均分子量(Mw)优选为10,000~800,000,更优选为10,000~300,000,进一步优选为100,000~300,000。需要说明的是,聚酰亚胺前体的数均分子量例如可通过凝胶过滤色谱法测定得到的标准聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)换算值求出。

[0185] 上述聚酰亚胺前体的制造方法中使用的原料即四羧酸二酐及二胺优选使用下述化合物,该化合物提供在前述聚酰亚胺前体的结构单元部分说明的各结构单元,优选的范围也同样。

[0186] 需要说明的是,四羧酸二酐可列举酸二酐,但不限于此,在提供相同结构单元的范

围内,也可为其衍生物。作为该衍生物,可列举四羧酸及该四羧酸的烷基酯,这些之中,优选酸二酐。作为二胺可列举二胺,但不限于此,在提供相同结构单元的范围内,也可为其衍生物。作为该衍生物,可列举与二胺对应的二异氰酸酯,这些之中,优选二胺。

[0187] 聚酰亚胺前体的制造可使用封端剂。封端剂优选在工序b时使用。

[0188] 封端剂优选单胺类或二羧酸类。作为导入的封端剂的进料量,相对于四羧酸二酐1摩尔,优选为0.0001~0.1摩尔,更优选为0.001~0.06摩尔。作为单胺类封端剂,例如可列举:甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二烷基苄胺、3-甲基苄胺、3-乙基苄胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺等。这些之中,优选苄胺、苯胺。作为二羧酸类封端剂,优选为二羧酸类,其一部分可以闭环。例如可列举:苯二甲酸、苯二甲酸酐、4-氯苯二甲酸、四氟苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、环戊烷-1,2-二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸等。这些之中,优选苯二甲酸、苯二甲酸酐。

[0189] 也可使用溶剂作为反应溶剂。溶剂只要能够溶解生成的聚酰亚胺前体即可。例如可列举非质子性溶剂、酚系溶剂、醚系溶剂、碳酸酯系溶剂等,优选的溶剂与后述清漆中使用的溶剂一样。

[0190] <清漆及溶剂>

[0191] 工序1使用的清漆含有前述聚酰亚胺前体及溶剂。

[0192] 溶剂只要是能够溶解聚酰亚胺前体的溶剂即可。可列举:非质子性溶剂、酚系溶剂、醚系溶剂、碳酸酯系溶剂等。

[0193] 作为非质子性溶剂的具体例,可列举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、四甲基脲等酰胺系溶剂、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等内酯系溶剂、六甲基磷酸酰胺、六甲基磷三酰胺等含磷系酰胺系溶剂、二甲基砷、二甲基亚砷、环丁砷等含硫系溶剂、丙酮、甲乙酮、环己酮、甲基环己酮等酮系溶剂、乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等酯系溶剂等。

[0194] 作为酚系溶剂的具体例,可列举:苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等。

[0195] 作为醚系溶剂的具体例,可列举:1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷、双[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等。

[0196] 作为碳酸酯系溶剂的具体例,可列举:碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。

[0197] 上述溶剂之中,优选酰胺系溶剂或内酯系溶剂,更优选酰胺系溶剂,进一步优选N-甲基-2-吡咯烷酮。上述溶剂可单独使用或混合使用2种以上。

[0198] 清漆可以为上述聚酰亚胺前体溶液本身,或者可以为对于该聚酰亚胺前体溶液进一步追加了稀释溶剂者。

[0199] 清漆可以为上述共聚物溶液本身,或者可以为对于该共聚物溶液进一步追加了稀释溶剂者。

[0200] 清漆可以为上述聚酰胺酸溶液本身,或者可以为对该聚酰胺酸溶液进一步追加了稀释溶剂者。

[0201] 从以良好效率使聚酰亚胺前体的酰胺酸部分的酰亚胺化进行的观点出发,本发明的清漆还可以含有酰亚胺化催化剂及脱水催化剂。酰亚胺化催化剂只要是沸点40°C以上的

酰亚胺化催化剂即可,若为沸点40°C以上的酰亚胺化催化剂,则可充分避免酰亚胺化进行前挥发的可能性。

[0202] 作为酰亚胺化催化剂,可列举:吡啶或甲基吡啶等胺化合物;咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑及苯并咪唑等咪唑化合物;等。上述酰亚胺化催化剂可单独使用或组合使用2种以上。

[0203] 作为脱水催化剂,可列举:乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等酸酐;二环己基碳二亚胺等碳二亚胺化合物。它们可单独使用或组合使用2种以上。

[0204] 但大部分酰亚胺化催化剂可能会导致清漆状态下的保存稳定性恶化,干燥后仍残存在聚酰亚胺薄膜内、可能会导致耐热性下降、膜浮起、黄化等不良状况,因此在稳定制造聚酰亚胺薄膜的方面,优选不添加。

[0205] 清漆优选含有聚酰亚胺前体3~40质量%,更优选含有5~40质量%,进一步优选含有6~30质量%。清漆的粘度优选为0.1~100Pa·s,更优选为0.1~20Pa·s。清漆的粘度为使用E型粘度计在25°C测定的值。

[0206] 另外,清漆中,在不损害聚酰亚胺薄膜的要求特性的范围内,也可含有无机填料、粘接促进剂、剥离剂、阻燃剂、紫外线稳定剂、表面活性剂、流平剂、消泡剂、荧光增白剂、交联剂、聚合引发剂、感光剂等各种添加剂。

[0207] 清漆的制造方法无特别限定,可采用公知的方法。

[0208] <干燥>

[0209] 工序1为在50~120°C下从包含具有聚酰胺酸部分的聚酰亚胺前体及溶剂的清漆中去除溶剂、进行干燥的工序。

[0210] 工序1中,从清漆中去除溶剂、进行干燥时,将聚酰亚胺清漆涂布在基材上。涂布方法可使用公知的方法。例如,可使用狭缝涂布、旋涂。作为基材,可列举平滑的板状物,例如,可列举玻璃板、金属板、塑料板等。

[0211] “将清漆涂布在基材上”是指在基材上流入清漆并成型为薄膜状。

[0212] 工序1中,干燥时的温度为50~120°C,优选为60~120°C,更优选为70~120°C,进一步优选为80~120°C。

[0213] 工序1中,干燥时的时间优选为10~60分钟,更优选为10~50分钟,进一步优选为10~40分钟。

[0214] 干燥时,保持的温度范围可以变化,但变化的范围优选窄。干燥时的温度的变化幅度优选为30°C以下,更优选为20°C以下,进一步优选为10°C以下,更进一步优选为5°C以下。进一步优选实质上没有变化的范围。

[0215] 工序1中,通过在基材上使其干燥,能够成型为目标的聚酰亚胺薄膜的形状。

[0216] [工序2]

[0217] 本发明的聚酰亚胺薄膜的制造方法具有工序1及工序2。工序2为在300~400°C保持10~120分钟后,在420~500°C保持,从而进行酰亚胺化的工序。

[0218] 工序2使用工序1获得的成型为薄膜形状的聚酰亚胺前体。

[0219] 工序2中,可以认为通过上述2阶段温度保持聚酰亚胺前体,能够充分实现聚酰亚胺前体的酰亚胺化反应及高分子量化,可获得具有高无色透明性及具有高伸长率,进而耐热性也优异的聚酰亚胺薄膜。虽理由尚不明确,但可以认为如下。

[0220] 可以认为,若聚酰亚胺前体在未充分进行热酰亚胺化及分子量的增加状态下剧烈升温,则会发生热劣化,甚至分子量变得不再增加,或者会变化为导致着色的结构。另一方面,如本发明的制造方法的工序2,可以认为通过以2阶段的温度保持聚酰亚胺前体,在热劣化前可实现酰亚胺化反应及高分子量化,获得的聚酰亚胺薄膜具有高无色透明性且具有高伸长率,进而耐热性也优异。

[0221] 工序2中,考虑促进酰亚胺化反应的观点,以至少在300~400°C保持10~120分钟后、在420~500°C保持这样的2阶段的温度保持聚酰亚胺前体。

[0222] 另外,工序2中,在以上述2阶段的温度保持前,可以设置预备加热工序,优选设置预备加热工序。

[0223] 预备加热工序优选以1阶段以上的温度保持,更优选以2阶段以上的温度保持。另外,优选以3阶段以下的温度保持。预备加热工序更优选以2阶段的温度保持。

[0224] 通过设置预备加热工序,能更加抑制无色透明性、伸长率下降。

[0225] 预备加热工序为以2阶段的温度保持的工序时,第1阶段的温度优选为100~180°C,更优选为120~150°C。第1阶段的保持时间优选为10~120分钟,更优选为20~60分钟。第2阶段的温度为180~300°C,更优选为200~250°C。第2阶段的保持时间优选为10~120分钟,更优选为20~60分钟。

[0226] 预备加热工序中,保持的温度范围可以变化,但变化的范围优选窄。干燥时的温度的变化幅度优选为30°C以下,更优选为20°C以下,进一步优选为10°C以下,更进一步优选为5°C以下。更进一步优选实质上没有变化的范围。

[0227] 从工序1的干燥时的温度升温到工序2的预备加热工序的保持温度的方法无特别限定,从不损害本发明的效果、且缩短聚酰亚胺薄膜制造所需要的时间的观点出发,从工序1的干燥时的温度升温到工序2的预备加热工序的保持温度的升温速度优选为1~10°C/分,更优选为2~9°C/分,进一步优选为3~8°C/分。

[0228] 预备加热工序的气氛可列举空气、氮气、氧气、氢气、氮气/氢气混合气体等,为了抑制获得的聚酰亚胺薄膜的着色,优选氧浓度为100ppm以下的氮气、以氢浓度为0.5%以下的量含有氢气的氮气/氢气混合气体。

[0229] 工序2中,以至少在300~400°C保持10~120分钟后、在420~500°C保持这样的2阶段的温度保持聚酰亚胺前体。

[0230] 第1阶段的温度为300~400°C,优选为340~390°C。第1阶段的保持时间为10~120分钟,优选为15~60分钟。可以认为通过在300~400°C保持,不会热劣化,能够实现酰亚胺化反应及高分子量化,获得的聚酰亚胺薄膜变得具有高无色透明性且具有高伸长率,且耐热性也优异。

[0231] 第2阶段的温度为420~500°C,更优选为430~470°C。第2阶段的保持时间没有限制,保持直至酰亚胺化完成为止即可,优选为10~120分钟,更优选为10~60分钟。通过在420~500°C进行保持,能够使酰亚胺化反应及高分子量化结束,可对于获得的聚酰亚胺薄膜赋予高伸长率。

[0232] 工序2中,保持的温度范围可以变化,但变化的范围优选窄。干燥时的温度的变化幅度优选为30°C以下,更优选为20°C以下,进一步优选为10°C以下,更优选为5°C以下。进一步优选实质上没有变化的范围。

[0233] 从预备加热工序的保持温度升温到工序2的第1阶段的保持温度的升温方法无特别限定,从不损害本发明的效果、缩短聚酰亚胺薄膜制造所需的时间的观点出发,从预备加热工序的保持温度升温到工序2的第1阶段的保持温度的升温速度优选为1~10°C/分,更优选为2~9°C/分,进一步优选为3~8°C/分。

[0234] 在工序2不包括预备加热工序的情况下,从工序1的干燥时的温度升温到工序2的第1阶段的保持温度的升温方法无特别限定,从不损害本发明的效果、缩短聚酰亚胺薄膜制造所需的时间的观点出发,从工序1的干燥时的温度升温到工序2的第1阶段的保持温度的升温速度优选为1~10°C/分,更优选为2~9°C/分,进一步优选为3~8°C/分。

[0235] 工序2中的气氛可列举空气、氮气、氧气、氢气、氮气/氢气混合气体等,为了抑制获得的聚酰亚胺薄膜的着色,优选氧浓度为100ppm以下的氮气、以氢浓度为0.5%以下的量含有氢气的氮气/氢气混合气体。

[0236] [聚酰亚胺薄膜]

[0237] 本发明的聚酰亚胺薄膜是利用前述制造方法获得的聚酰亚胺薄膜。

[0238] 本发明的聚酰亚胺薄膜的厚度可根据用途等适当选择,优选为1~250 μm ,更优选为5~100 μm ,进一步优选为5~50 μm 。

[0239] 聚酰亚胺薄膜的厚度可通过调整清漆的固体成分浓度、粘度而容易地控制。

[0240] 本发明的聚酰亚胺薄膜如前述具有高无色透明性及高伸长率,本发明的聚酰亚胺薄膜具备的优选的物性值如下。

[0241] 厚度设为10 μm 时的聚酰亚胺薄膜的黄色指数优选为30以下,更优选为小于30,进一步优选为28以下,更进一步优选为25以下。

[0242] 厚度10 μm 的聚酰亚胺薄膜以试验片尺寸10mm \times 70mm、夹具间距离50mm进行拉伸试验时的拉伸伸长率优选为10%以上,更优选为11%以上,进一步优选为12%以上。

[0243] 使用差热热重同步测定装置以升温速度10°C/分从40°C升温到550°C而测定的300~400°C的重量减少率优选为0.3%以下,更优选为0.2%以下,进一步优选为0.1%以下。

[0244] 需要说明的是,本发明的上述物性值具体而言可通过实施例记载的方法测定。

[0245] 本发明的聚酰亚胺薄膜优选用作滤色器、柔性显示器、半导体部件、光学构件等各种构件用的薄膜。本发明的聚酰亚胺薄膜特别优选用作液晶显示器、OLED显示器等图像显示装置的基板。

[0246] 另外,本发明的制造方法获得的聚酰亚胺薄膜优选用作滤色器、柔性显示器、半导体部件、光学构件等各种构件用的薄膜。本发明的制造方法获得的聚酰亚胺薄膜特别优选用作液晶显示器、OLED显示器等图像显示装置的基板。

[0247] 实施例

[0248] 以下利用实施例对本发明进行具体说明。但本发明不受这些实施例的任何限制。

[0249] <薄膜物性及评价>

[0250] 实施例及比较例获得的聚酰亚胺薄膜的物性及评价按照以下所示的方法测定并评价。这些结果如表1及表2所示。

[0251] (1) 薄膜厚度

[0252] 薄膜厚度使用MITUTOYO株式会社制的测微计测定。

[0253] (2) 黄色指数(YI)

[0254] YI依据JIS K7136:2000、YI ASTM E313-05 (D光源、65°),使用日本电色工业株式会社制的色彩浊度同时测定器“COH7700”测定。YI的值越小则无色透明性越优异。

[0255] (3) 重量减少率 (300 ~ 400°C)

[0256] 300°C至400°C的重量减少率使用株式会社Hitachi High-Tech Science的差热热重同步测定装置“TG/DTA 6200”测定。试样(聚酰亚胺薄膜)在氮气气氛下,以升温速度10°C/分从40°C升温到550°C,将在300°C的试样重量设为A、将在400°C的试样重量设为B,将通过 $(A-B)/A \times 100$ 求出的值设为300°C至400°C (300 ~ 400°C)的重量减少率。重量减少率越小,耐热性越优异。

[0257] (4) 拉伸伸长率

[0258] 拉伸伸长率按照JIS K7127:1999,使用东洋精机株式会社制的拉伸试验机“STROGRAPH VG-1E”测定。夹具间距离为50mm、试验片尺寸为10mm×70mm、试验速度为20mm/分。

[0259] 实施例及比较例使用的四羧酸二酐及二胺、及其简称等如下。

[0260] <四羧酸二酐>

[0261] s-BPDA:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(式(a1)所示的化合物、 E_a :2.24eV、三菱化学株式会社制)

[0262] BPAF:9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酸酐(式(a2)所示的化合物、 E_a :1.94eV、JFE化学株式会社制)

[0263] SFDA:螺[11H-二呋喃[3,4-b:3',4'-i]咕吨-11,9'-[9H]芴]-1,3,7,9-四酮(式(a3)所示的化合物、 E_a :2.08eV、AIR WATER PERFORMANCE CHEMICAL株式会社制)

[0264] <二胺>

[0265] 4-BAAB:4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(式(b1)所示的化合物、 I_p :7.59eV及7.68eV、日本纯良药品株式会社制)

[0266] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(式(b2)所示的化合物、 I_p :7.55eV、SEIKA株式会社制)

[0267] ABHQ:1,4-双(4-氨基苯甲酰氧基)苯(式(b3)所示的化合物、 I_p :7.64eV、三国制药工业株式会社制)

[0268] PPD:对苯二胺(I_p :7.04eV、东京化成工业株式会社制)

[0269] 实施例及比较例使用的溶剂及催化剂的简称等如下。

[0270] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮(东京纯药工业株式会社制)

[0271] TEA:三乙胺(关东化学株式会社制)

[0272] <聚酰亚胺薄膜的制造>

[0273] 实施例1

[0274] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入4-BAAB 32.765g (0.144摩尔)及NMP 180.000g,在氮气气氛下,体系内温度设为50°C,进行搅拌而获得溶液。

[0275] 在该溶液中一次性添加s-BPDA 42.235g (0.144摩尔)及NMP 120.000g,在50°C搅拌5小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,获得含有聚酰胺酸的清漆。

[0276] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,在热板以80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,以350°C保持15分钟、以450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0277] 实施例2

[0278] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入4-BAAB 9.370g(0.041摩尔)及NMP 207.059g,在氮气气氛下,体系内温度设为70°C,进行搅拌而获得溶液。

[0279] 在该溶液中一次性添加BPAF 12.546g(0.027摩尔)及NMP 40.000g后,投入作为酰亚胺化催化剂的TEA 0.138g、及NMP 5.000g,通过加热套加热,耗时约20分钟将反应体系内温度升高到180°C。边收集馏去的成分,边保持反应体系内温度为180°C并进行2小时回流。之后,将反应体系内温度冷却到50°C,获得包含具有酰亚胺重复结构单元的低聚物的溶液。

[0280] 在获得的溶液中一次性添加s-BPDA 32.250g(0.110摩尔)、4-BAAB21.863g(0.096摩尔)及NMP 47.940g,在80°C搅拌3小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,由此获得包含具有酰亚胺重复结构单元及酰胺酸重复结构单元的共聚物(酰亚胺-酰胺酸共聚物)的清漆。

[0281] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350°C保持15分钟、在450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0282] 实施例3

[0283] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入TFMB12.516g(0.039摩尔)及NMP 97.348g,在氮气气氛下,体系内温度设为70°C,进行搅拌而获得溶液。

[0284] 在该溶液中一次性添加BPAF 11.944g(0.026摩尔)及NMP 30.000g后,投入作为酰亚胺化催化剂的TEA0.132g、及NMP 5.000g,通过加热套加热,耗时约20分钟将反应体系内温度提升到190°C。边收集馏去的成分,边保持反应体系内温度为190°C,进行1小时回流。之后,添加128.591g的NMP,将反应体系内温度冷却到50°C,获得包含具有酰亚胺重复结构单元的低聚物的溶液。

[0285] 在获得的溶液中一次性添加s-BPDA 30.664g(0.104摩尔)、4-BAAB20.815g(0.091摩尔)及NMP 40.000g,在70°C搅拌5小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,由此获得包含具有酰亚胺重复结构单元及酰胺酸重复结构单元的共聚物(酰亚胺-酰胺酸共聚物)的清漆。

[0286] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350°C保持15分钟、450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0287] 实施例4

[0288] 按照与实施例2同样的方法获得清漆。

[0289] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在120°C保持30分钟、在200°C保持15分钟(工序2的预备加热工序)、在350°C保持15分钟、在450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工

序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0290] 实施例5

[0291] 按照与实施例2同样的方法获得清漆。

[0292] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在150℃保持30分钟、在200℃保持15分钟(工序2的预备加热工序)、在350℃保持15分钟、在450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0293] 实施例6

[0294] 按照与实施例2同样的方法获得清漆。

[0295] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在120℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在150℃保持30分钟、在200℃保持15分钟(工序2的预备加热工序)、在350℃保持15分钟、在450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0296] 实施例7

[0297] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入4-BAAB 9.322g(0.041摩尔)及NMP 220.131g,在氮气气氛下,体系内温度设为70℃,进行搅拌而获得溶液。

[0298] 在该溶液中一次性添加SFDA 12.863g(0.027摩尔)及NMP 30.000g后,投入作为酰亚胺化催化剂的TEA 0.138g、及NMP 5.000g,通过加热套加热,耗时约20分钟使反应体系内温度升高到190℃。边收集馏去的成分,边将反应体系内温度保持在190℃,进行1小时回流。之后,添加NMP 29.861g,将反应体系内温度冷却到50℃,获得包含具有酰亚胺重复结构单元的低聚物的溶液。

[0299] 在获得的溶液中一次性添加s-BPDA 32.044g(0.109摩尔)、4-BAAB21.752g(0.095摩尔)及NMP 15.000g,在70℃搅拌5小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,由此获得包含具有酰亚胺重复结构单元及酰胺酸重复结构单元的共聚物(酰亚胺-酰胺酸共聚物)的清漆。

[0300] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在150℃保持30分钟、200℃保持15分钟(工序2的预备加热工序)、350℃保持15分钟、450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0301] 实施例8

[0302] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入ABHQ11.731g(0.034摩尔)及NMP 218.217g,在氮气气氛下,体系内温度设为70℃,进行搅拌而获得溶液。

[0303] 在该溶液中一次性添加BPAF 10.290g(0.022摩尔)及NMP 30.000g后,投入作为酰亚胺化催化剂的TEA 0.114g、及NMP 5.000g,通过加热套加热,耗时约20分钟使反应体系内温度升高到190℃。边收集馏去的成分,边将反应体系内温度保持在190℃,进行1小时回流。之后,添加NMP 31.778g,将反应体系内温度冷却到50℃,获得包含具有酰亚胺重复结构单元的低聚物的溶液。

[0304] 在获得的溶液中一次性添加s-BPDA 26.417g (0.090摩尔)、ABHQ27.371g (0.079摩尔)及NMP 15.000g,在70°C搅拌5小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,由此获得包含具有酰亚胺重复结构单元及酰胺酸重复结构单元的共聚物(酰亚胺-酰胺酸共聚物)的清漆。

[0305] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在150°C保持30分钟、200°C保持15分钟(工序2的预备加热工序)、350°C保持15分钟、450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0306] 实施例9

[0307] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入4-BAAB 31.074g (0.136摩尔)及NMP 243.140g,在氮气气氛下,体系内温度设为50°C,以转速200rpm搅拌,获得溶液。

[0308] 在该溶液中一次性添加s-BPDA 32.044g (0.109摩尔)、SFDA12.863g (0.027摩尔)及NMP 60.785g,在50°C搅拌5小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,由此获得含有聚酰胺酸的清漆。

[0309] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350°C保持15分钟、450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0310] 实施例10

[0311] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入4-BAAB 31.233g (0.137摩尔)及NMP 243.156g,在氮气气氛下,体系内温度设为50°C,以转速200rpm搅拌,获得溶液。

[0312] 在该溶液中一次性添加s-BPDA 32.208g (0.110摩尔)、SFDA 12.546g (0.027摩尔)及NMP 60.789g,在50°C搅拌5小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,由此获得含有聚酰胺酸的清漆。

[0313] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350°C保持15分钟、450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0314] 比较例1

[0315] 按照与实施例1同样的方法获得清漆。

[0316] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,在450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0317] 比较例2

[0318] 按照与实施例2同样的方法获得清漆。

[0319] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,在450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0320] 比较例3

[0321] 按照与实施例2同样的方法获得清漆。

[0322] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在250℃保持15分钟、450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0323] 比较例4

[0324] 按照与实施例3同样的方法获得清漆。

[0325] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,在450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0326] 比较例5

[0327] 在具备不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入PPD20.157g(0.186摩尔)及NMP 180.000g,在氮气气氛下,体系内温度设为50℃,以转速200rpm搅拌,获得溶液。

[0328] 在该溶液中一次性添加s-BPDA 54.914g(0.186摩尔)及NMP 120.000g,在50℃搅拌5小时。之后,以固体成分浓度成为约15质量%的方式添加NMP并使其均匀化,由此获得含有聚酰胺酸的清漆。

[0329] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,在450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0330] 比较例6

[0331] 按照与比较例5同样的方法获得清漆。

[0332] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350℃保持15分钟、450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0333] 比较例7

[0334] 按照与实施例7同样的方法获得清漆。

[0335] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350℃保持15分钟、450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0336] 比较例8

[0337] 按照与实施例8同样的方法获得清漆。

[0338] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350℃保持15分钟、450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0339] 比较例9

[0340] 按照与实施例9同样的方法获得清漆。

[0341] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80℃保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350℃保持15分钟、450℃保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0342] 比较例10

[0343] 按照与实施例10同样的方法获得清漆。

[0344] 然后,在玻璃板上通过旋涂涂布获得的清漆,通过热板在80°C保持20分钟(工序1)。之后,在氮气气氛下、热风干燥机中,分阶段在350°C保持15分钟、450°C保持10分钟,获得聚酰亚胺薄膜(工序2)。薄膜的物性及评价结果示于表2。

[0345] [表1]

[0346] 表1

[0347]

		电离电势 [eV]	电子 亲和力 [eV]	实施例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
酰亚胺 部分*)	四羧酸 二酐	BPAF (a2)	-	1.94	-	20	20	20	20	20	-	20	-	-
		SFDA(a3)	-	2.08	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
		4-BAAB (b1)	7.59 /7.68	-	-	30	-	30	30	30	30	-	-	-
	二胺	TFMB (b2)	7.55	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
		ABHQ (b3)	7.64	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
酰胺酸 部分*)	四羧酸 二酐	s-BPDA(a1)	-	2.24	100	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		BPAF (a2)	-	1.94	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
		SFDA(a3)	-	2.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	二胺	4-BAAB (b1)	7.59 /7.68	-	100	70	70	70	70	70	70	-	100	100
		ABHQ (b3)	7.64	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
		PPD	7.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
制造 条件	工序1		[°C,分钟]	80,20	80,20	80,20	80,20	80,20	120,20	80,20	80,20	80,20	80,20	
	工序2	预备加热 工序	1阶段 [°C,分钟]	-	-	-	120,30	150,30	150,30	150,30	150,30	150,30	150,30	
			2阶段 [°C,分钟]	-	-	-	200,15	200,15	200,15	200,15	200,15	200,15	200,15	
		保持	1阶段 [°C,分钟]	350,15	350,15	350,15	350,15	350,15	350,15	350,15	350,15	350,15	350,15	
			2阶段 [°C,分钟]	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	
薄膜 物性	YI		-	25	18	19	18	18	18	18	11	18	18	
	重量减少(300-400°C)		%	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	
	拉伸伸长率		%	12	13	12	12	13	12	10	10	10	10	

[0348] *) 酰亚胺部分和酰胺部分的数字表示摩尔比

[0349] [表2]

[0350] 表2

[0351]

		电离电势 [eV]	电子 亲和力 [eV]	比较例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
酰亚胺 部分*)	四羧酸 二酐	BPAF (a2)	-	1.94	-	20	20	20	-	-	-	20	-	-
		SFDA(a3)	-	2.08	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
		4-BAAB (b1)	7.59 /7.68	-	-	30	30	-	-	-	-	30	-	-
	二胺	TFMB (b2)	7.55	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
		ABHQ (b3)	7.64	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
酰胺酸 部分*)	四羧酸 二酐	s-BPDA(a1)	-	2.24	100	80	80	80	100	100	80	80	80	80
		BPAF (a2)	-	1.94	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
		SFDA(a3)	-	2.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	二胺	4-BAAB (b1)	7.59 /7.68	-	100	70	70	70	-	-	70	-	100	100
		ABHQ (b3)	7.64	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
		PPD	7.04	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
制造 条件	工序1		[°C,分钟]	80,20	80,20	80,20	80,20	80,20	80,20	80,20	80,20	80,20	80,20	
	工序2	预备加热 工序	1阶段	[°C,分钟]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			2阶段	[°C,分钟]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		保持	1阶段	[°C,分钟]	-	-	250,15	-	-	350,15	-	-	-	-
			2阶段	[°C,分钟]	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10	450,10
薄膜 物性	YI		-	27	21	20	18	36	36	22	12	23	23	
	重量减少(300-400°C)		%	0.5	0.6	0.5	0.6	0.1	0.1	0.5	0.5	0.6	0.7	
	拉伸伸长率		%	6	8	9	8	14	28	7	9	5	7	

[0352] *) 酰亚胺部分和酰胺部分的数字表示摩尔比

[0353] 如表1所示的那样,可知实施例的制造方法获得的聚酰亚胺薄膜的300°C至400°C的重量减少小,可充分实现酰亚胺化反应及高分子量化。另外,可知实施例的制造方法获得的聚酰亚胺薄膜可兼顾低黄色指数及高拉伸伸长率。由以上可知,本发明的聚酰亚胺薄膜的制造方法能够充分实现聚酰亚胺前体的酰亚胺化反应及高分子量化,可获得具有高无色透明性及高伸长率进而耐热性也优异的聚酰亚胺薄膜。