(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113906083 B
(45)授权公告日 2023.08.22

(21)申请号 202080041238.2
(22)申请日 2020.06.02
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113906083 A
(43)申请公布日 2022.01.07
(30)优先权数据
2019-104217 2019.06.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/021778 2020.06.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/246466 JA 2020.12.10
(73)专利权人 株式会社钟化
地址 日本大阪府
(72)发明人 后裕之 小川纮平 宫本正广
(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 李茂家
(51)Int.Cl.
*C08G 73/10*(2006.01)
*C08J 5/18*(2006.01)
*C08L 79/08*(2006.01)
(56)对比文件
CN 104640907 A,2015.05.20
WO 2018088543 A1,2018.05.17
JP 2018193343 A,2018.12.06
TW 201350522 A,2013.12.16
JP 2019001989 A,2019.01.10
JP 2018028052 A,2018.02.22
JP 2018087260 A,2018.06.07
WO 2017169651 A1,2017.10.05
WO 2018180926 A1,2018.10.04
审查员 王万明

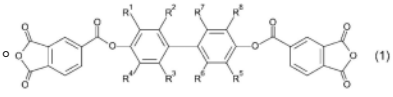
权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

# 聚酰亚胺树脂及其制造方法、以及聚酰亚胺薄膜及其制造方法

(57)摘要

聚酰亚胺树脂具有源自酸二酐的结构和源自二胺的结构;作为二胺,相对于二胺总量100mol%,包含40mol%以上且100mol%以下的氟烷基取代联苯胺;作为酸二酐,相对于酸二酐总量100mol%,包含40mol%以上且85mol%以下的通式(1)所示的酸二酐、及15mol%以上且60mol%以下的具有环丁烷结构的酸二酐。通式(1)中,$R^1$～$R^8$分别独立地为氢原子、碳原子数1～20的烷基、或碳原子数1～20的全氟烷基,$R^1$～$R^4$之中的1个以上及$R^5$～$R^8$之中的1个以上为碳原子数1～20的烷基、或碳原子数1～20的全氟烷基。

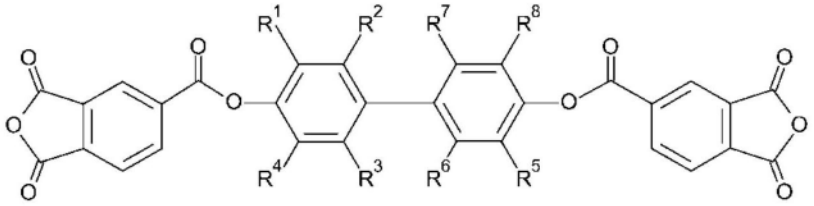

(1)

CN 113906083 B

1.一种聚酰亚胺树脂，其具有源自酸二酐的结构和源自二胺的结构，

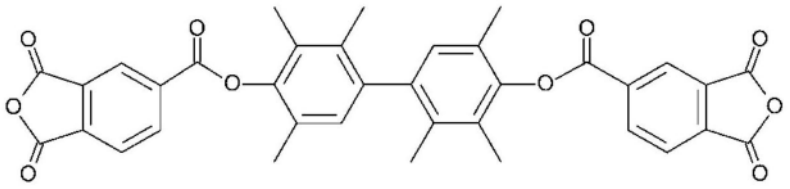
作为所述二胺，相对于二胺总量100mol％，包含40～100mol％的氟烷基取代联苯胺，

作为所述酸二酐，相对于酸二酐总量100mol％，包含40～65mol％的通式(1)所示的酸二酐、15～60mol％的具有环丁烷结构的酸二酐、以及选自由2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐组成的组中的1种以上，


(1)

通式(1)中，$R^1$～$R^8$分别独立地为氢原子、碳原子数1～20的烷基、或碳原子数1～20的全氟烷基，$R^1$～$R^4$之中的1个以上及$R^5$～$R^8$之中的1个以上为碳原子数1～20的烷基、或碳原子数1～20的氟烷基。

2.根据权利要求1所述的聚酰亚胺树脂，其中，所述通式(1)所示的酸二酐为式(2)所示的化合物，


(2)

。

3.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，所述具有环丁烷结构的酸二酐为1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。

4.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，所述氟烷基取代联苯胺为2,2'-双(三氟甲基)联苯胺。

5.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于酸二酐总量100mol％，2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐的量为5～25mol％。

6.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于酸二酐总量100mol％，2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐的量为15～25mol％。

7.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于酸二酐总量100mol％，3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐的量为5～25mol％。

8.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于酸二酐总量100mol％，3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐的量为15～25mol％。

9.根据权利要求1或2中任一项所述的聚酰亚胺树脂，其中，作为所述二胺，还包含5～40mol％的二氨基二苯基砜。

10.根据权利要求1或2中任一项所述的聚酰亚胺树脂，其中，作为所述二胺，还包含10～30mol％的二氨基二苯基砜。

11.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于二胺总量100mol％，氟烷基取代联苯胺的量为70～100mol％。

12.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于酸二酐总量100％，具有环丁

烷结构的酸二酐的量为15～40mol％。

13.根据权利要求1或2中任一项所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于酸二酐总量100％，通式(1)所示的酸二酐的量为45～65mol％。

14.根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂，其中，相对于酸二酐总量100％，通式(1)所示的酸二酐的量为50～65mol％。

15.一种聚酰亚胺树脂的制造方法，其为权利要求1～14中任一项所述的聚酰亚胺树脂的制造方法，其中，

在溶剂中使所述二胺与所述酸二酐反应来制备聚酰胺酸溶液，

在所述聚酰胺酸溶液中添加脱水剂及酰亚胺化催化剂，从而对聚酰胺酸进行酰亚胺化。

16.根据权利要求15所述的聚酰亚胺树脂的制造方法，其中，进一步将在有机溶剂中溶解有聚酰亚胺的聚酰亚胺溶液与聚酰亚胺的不良溶剂混合，从而使聚酰亚胺树脂析出。

17.根据权利要求15或16所述的聚酰亚胺树脂的制造方法，其中，在所述聚酰胺酸溶液的制备中，

(A)将酸二酐及二胺中的任一者设为过量并使其反应，由此制备酸酐末端或胺末端的低聚物；

(B)以二胺的总投入量与酸二酐的总投入量成为等摩尔量的方式添加二胺及酸二酐的剩余部分，从而进行后聚合。

18.根据权利要求15或16所述的聚酰亚胺树脂的制造方法，其中，在所述聚酰胺酸溶液的制备中，

使所述二胺的总量及所述酸二酐总量中的任一者溶解或分散于有机溶剂后，添加另一者。

19.一种聚酰亚胺薄膜，其包含权利要求1～14中任一项所述的聚酰亚胺树脂。

20.根据权利要求19所述的聚酰亚胺薄膜，其拉伸弹性模量为5.0GPa以上。

21.根据权利要求19或20所述的聚酰亚胺薄膜，其铅笔硬度为H以上。

22.根据权利要求19或20所述的聚酰亚胺薄膜，其黄色指数为3.0以下。

23.根据权利要求19或20所述的聚酰亚胺薄膜，其总透光率为80％以上。

24.根据权利要求19或20所述的聚酰亚胺薄膜，其在波长400nm下的透光率为35％以上。

25.根据权利要求19或20所述的聚酰亚胺薄膜，其残留溶剂量为1.5％以下。

26.一种聚酰亚胺薄膜的制造方法，其中，将在包含二氯甲烷的溶剂中溶解有权利要求1～14中任一项所述的聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺溶液涂布于基材，并将所述溶剂去除。

# 聚酰亚胺树脂及其制造方法、以及聚酰亚胺薄膜及其制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰亚胺树脂及其制造方法、聚酰亚胺溶液以及聚酰亚胺薄膜及其制造方法。

## 背景技术

[0002] 为了智能手机等的显示装置的轻量化、柔性化，作为以往被用作基板、表面保护材料的玻璃的代替材料，正研究聚酰亚胺薄膜的应用。通常的聚酰亚胺会着色成黄色或褐色，并对有机溶剂不表现溶解性，但通过导入脂环式结构、氟烷基，可以得到低着色的聚酰亚胺(例如专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2006-282884

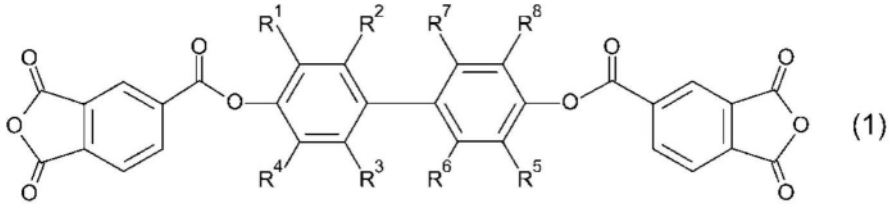
## 发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 由专利文献1的聚酰亚胺树脂得到的聚酰亚胺薄膜对于在配置于装置的外表面的覆盖窗等中使用而言机械强度不充分。本发明的目的在于，提供一种会溶解于二氯甲烷等低沸点溶剂、且透明性及机械强度优异的聚酰亚胺树脂及聚酰亚胺薄膜。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 本发明的一个实施方式的聚酰亚胺树脂具有源自酸二酐的结构和源自二胺的结构，作为酸二酐，包含通式(1)所示的酸二酐及具有环丁烷结构的酸二酐；作为二胺，包含氟烷基取代联苯胺。

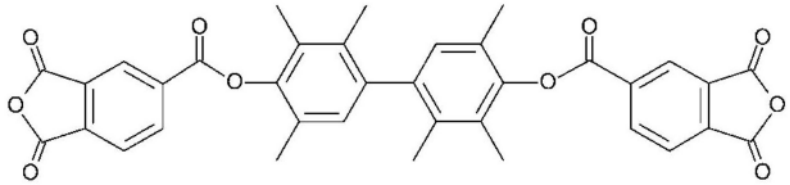
[0010] 

(1)

[0011] 通式(1)中，$R^1$～$R^8$分别独立地为氢原子、碳原子数1～20的烷基、或碳原子数1～20的全氟烷基，$R^1$～$R^4$之中的1个以上及$R^5$～$R^8$之中的1个以上为碳原子数1～20的烷基、或碳原子数1～20的氟烷基。

[0012] 相对于酸二酐总量100mol％，通式(1)所示的酸二酐的量优选为40～85mol％。相对于酸二酐总量100mol％，具有环丁烷结构的酸二酐的量优选为15～60mol％。相对于二胺总量100mol％，氟烷基取代联苯胺的量优选为40～100mol％。

[0013] 作为通式(1)所示的酸二酐的具体例，可举出式(2)所示的化合物。

[0014]  (2)

[0015] 作为含环丁烷结构的酸二酐的具体例，可举出1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。作为氟烷基取代联苯胺的具体例，可举出2,2’-双(三氟甲基)联苯胺。

[0016] 聚酰亚胺也可包含上述以外的酸二酐成分、二胺成分。作为上述以外的酸二酐的例子，可举出3,3’,4,4’-联苯四羧酸二酐及2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐。作为上述以外的二胺的例子，可举出二氨基二苯基砜。

[0017] 将聚酰亚胺树脂溶解于溶剂而制备聚酰亚胺溶液，将聚酰亚胺溶液涂布在基材上，并将溶剂去除，由此可以得到聚酰亚胺薄膜。作为溶解聚酰亚胺的溶剂，优选二氯甲烷等低沸点溶剂。

[0018] 聚酰亚胺薄膜的厚度可以为40μm以上。聚酰亚胺薄膜的黄色指数可以为3.0以下，拉伸弹性模量可以为5.0GPa以上，铅笔硬度可以为H以上。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的聚酰亚胺树脂可溶于二氯甲烷等低沸点溶剂，残留溶剂的减少无需高温下的加热，因此可以得到透明性高的聚酰亚胺薄膜。本发明的聚酰亚胺树脂可溶于二氯甲烷等低沸点溶剂，残留溶剂的减少无需高温下的加热，因此可以得到透明性高的聚酰亚胺薄膜。本发明的聚酰亚胺薄膜的机械强度高，即使膜厚大时，透明性也高，因此可以用作显示器用的基板材料、覆盖窗材料等。

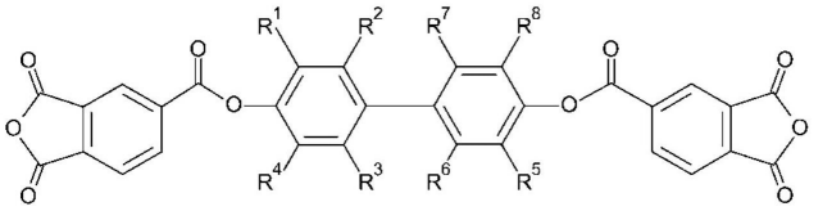
## 具体实施方式

[0021] [聚酰亚胺树脂]

[0022] 通常对通过四羧酸二酐(以下有时简记为“酸二酐”)与二胺的反应得到的聚酰胺酸进行脱水环化，由此得到聚酰亚胺。即，聚酰亚胺具有源自酸二酐的结构和源自二胺的结构。本发明的聚酰亚胺树脂中，作为酸二酐成分，包含含酯基酸二酐(双偏苯三酸酐酯)及具有脂环式结构的酸二酐；作为二胺成分，包含氟烷基取代联苯胺。

[0023] <酸二酐>

[0024] 本发明的聚酰亚胺中，作为酸二酐，包含下述通式(1)所示的含酯基酸二酐及具有环丁烷结构的脂环式酸二酐。

[0025]  (1)

[0026] 通式(1)中，$R^1$～$R^8$分别独立地为氢原子、碳原子数1～20的烷基、或碳原子数1～20的氟烷基。$R^1$～$R^4$中的至少1个为氢原子以外的取代基，$R^5$～$R^8$中的至少1个为氢原子以外的取代基(即，碳原子数1～20的烷基或碳原子数1～20的氟烷基)。

[0027] (含酯基酸二酐)

[0028] 酸二酐成分的总量100mol％之中，上述通式(1)所示的酸二酐的含量为40～85mol％，优选为40～80mol％，更优选为40～75mol％，也可以为45～70mol％或50～65mol％。

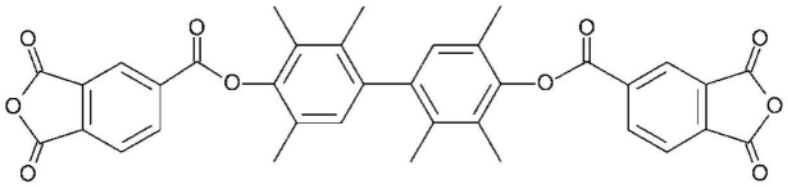
[0029] 通过使通式(1)所示的酸二酐的含量为上述范围内，在聚酰胺酸的聚合反应、溶液中的酰亚胺化反应时，可以抑制显著的增稠、凝胶化等，并且可以确保聚酰亚胺树脂在低沸点溶剂中的溶解性。另外，通过使通式(1)所示的酸二酐的含量为上述范围内，聚酰亚胺薄膜的机械强度有提高的倾向。

[0030] 通式(1)所示的酸二酐为偏苯三酸酐与具有取代基的联苯酚的酯。通式(1)所示的酸二酐具有联苯结构，因此聚酰亚胺的耐紫外线特性提高，伴随紫外线照射的透明性的降低(黄色指数YI的增加)有被抑制的倾向。

[0031] 通式(1)中的取代基$R^1$～$R^8$分别独立地为氢原子、碳数1～20的烷基、或碳数1～20的氟烷基。作为烷基的具体例，可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、正己基、环己基等。作为氟烷基，可举出单氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、五氟乙基等。氟烷基之中，优选三氟甲基、五氟乙基等全氟烷基。

[0032] 通式(1)中，$R^1$～$R^4$中的至少1个为氢原子以外的取代基，$R^5$～$R^8$中的至少1个为氢原子以外的取代基。$R^2$及$R^3$中的至少一个及$R^6$及$R^7$中的至少一个优选为氢原子以外的取代基。若它们为氢原子以外的取代基，则因位阻而导致联苯的2个苯环之间的键发生扭曲，π共轭的平面性降低，因此吸收端波长发生短波长偏移，从而聚酰亚胺的着色有减少的倾向。

[0033] 通式(1)中，优选$R^2$及$R^6$为甲基、$R^3$及$R^7$为氢原子。其中，优选$R^1$、$R^4$、$R^5$及$R^8$为甲基的下述式(2)所示的双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-羧酸)2,2',3,3',5,5'-六甲基联苯-4,4'-二酯(TAHMBP)。

[0034]  (2)

[0035] (含环丁烷结构的酸二酐)

[0036] 酸二酐成分的总量100mol％之中，具有环丁烷结构的酸二酐的含量为15～60mol％，优选为15～50mol％，更优选为15～40mol％。通过使具有环丁烷结构的酸二酐的含量为15mol％以上，聚酰亚胺薄膜的机械强度有提高的倾向，通过为60mol％以下，聚酰亚胺树脂对低沸点溶剂等的溶解性有提高的倾向。

[0037] 作为具有环丁烷结构的酸二酐的具体例，可举出1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,4-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二丙基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,4-二丙基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、环丁烷-1,2:3,4-双(四亚甲基)-1,2,3,4-四羧酸二酐等。其中，优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)。

[0038] (其他酸二酐)

[0039] 在不损害于二氯甲烷等低沸点溶剂中的溶解性，且不损害透明性、机械强度等特性的范围内，也可并用上述以外的酸二酐成分。作为上述以外的酸二酐的例子，可举出2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,

3-六氟丙烷二酐、2,2-双{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐等含氟芳香族酸二酐。作为其他酸二酐，可举出3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、对亚苯基双偏苯三酸二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐、亚乙基四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、1,1'-双环己烷-3,3',4,4'-四羧酸-3,4:3',4'-二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、1,3-双[(3,4-二羧基)苯甲酰基]苯二酐、1,4-双[(3,4-二羧基)苯甲酰基]苯二酐、2,2-双{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}丙烷二酐、2,2-双{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}丙烷二酐、双{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、双{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、4,4'-双[4-(1,2-二羧基)苯氧基]联苯二酐、4,4'-双[3-(1,2-二羧基)苯氧基]联苯二酐、双{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、双{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、双{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}砜二酐、双{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}砜二酐、双{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}硫醚二酐、双{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}硫醚二酐、2,2-双{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}-1,1,1,3,3,3-丙烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,4,9,10-苝四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。

[0040] 例如，作为酸二酐，除通式(1)所示的酸二酐及具有环丁烷结构的酸二酐外，通过使用2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐(6FDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)，从而有确保在二氯甲烷等低沸点溶剂中的溶解性、并且聚酰亚胺薄膜的机械强度提高的倾向。特别是在使用6FDA时，聚酰亚胺薄膜的透明性有提高的倾向。酸二酐成分的总量100mol％中的6FDA的含量优选为5mol％以上，更优选为10mol％以上，也可以为15mol％以上。酸二酐成分的总量100mol％中的BPDA的含量可以为5mol％以上、10mol％以上或15mol％以上。

[0041] 酸二酐成分的总量100mol％之中，除通式(1)所示的酸二酐及具有环丁烷结构的酸二酐以外的酸二酐的含量优选为40mol％以下。酸二酐成分的总量100mol％之中，6FDA的含量优选为25mol％以下，BPDA的含量优选为25mol％以下。

[0042] 〈二胺〉

[0043] (氟烷基取代联苯胺)

[0044] 本发明的聚酰亚胺中，作为二胺成分，包含氟烷基取代联苯胺。二胺成分的总计100mol％之中，氟烷基取代联苯胺的含量为40～100mol％，优选为60mol％以上，更优选为70mol％以上。若氟烷基取代联苯胺的含量为40mol％以上，则聚酰亚胺薄膜的着色被抑制，并且铅笔硬度、弹性模量有提高的倾向。

[0045] 作为氟烷基取代联苯胺的例子，可举出2,2'-二甲基联苯胺、2-氟联苯胺、3-氟联苯胺、2,3-二氟联苯胺、2,5-二氟联苯胺、2,6-二氟联苯胺、2,3,5-三氟联苯胺、2,3,6-三氟联苯胺、2,3,5,6-四氟联苯胺、2,2'-二氟联苯胺、3,3'-二氟联苯胺、2,3'-二氟联苯胺、2,2',3-三氟联苯胺、2,3,3'-三氟联苯胺、2,2',5-三氟联苯胺、2,2',6-三氟联苯胺、2,3',5-三氟联苯胺、2,3',6-三氟联苯胺、2,2',3,3'-四氟联苯胺、2,2',5,5'-四氟联苯胺、2,2',

6,6'-四氟联苯胺、2,2',3,3',6,6'-六氟联苯胺、2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯胺、2-(三氟甲基)联苯胺、3-(三氟甲基)联苯胺、2,3-双(三氟甲基)联苯胺、2,5-双(三氟甲基)联苯胺、2,6-双(三氟甲基)联苯胺、2,3,5-三(三氟甲基)联苯胺、2,3,6-三(三氟甲基)联苯胺、2,3,5,6-四(三氟甲基)联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、2,3'-双(三氟甲基)联苯胺、2,2',3-双(三氟甲基)联苯胺、2,3,3'-三(三氟甲基)联苯胺、2,2',5-三(三氟甲基)联苯胺、2,2',6-三(三氟甲基)联苯胺、2,3',5-三(三氟甲基)联苯胺、2,3',6,-三(三氟甲基)联苯胺、2,2',3,3'-四(三氟甲基)联苯胺、2,2',5,5'-四(三氟甲基)联苯胺、2,2',6,6'-四(三氟甲基)联苯胺等。

[0046] 其中,优选在联苯的2位具有氟烷基的氟烷基取代联苯胺,特别优选2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(以下记作"TFMB")。通过在联苯的2位及2'位具有氟烷基,在基于氟烷基的吸电子特性的π电子密度降低的基础上,由于氟烷基的位阻,联苯的2个苯环之间的键发生扭曲,π共轭的平面性降低,因此吸收端波长发生短波长偏移,可以减少聚酰亚胺的着色。

[0047] (其他二胺)

[0048] 在不损害于二氯甲烷等低沸点溶剂中的溶解性,且不损害透明性、机械强度等特性的范围内,也可并用上述以外的二胺。作为氟烷基取代联苯胺以外的二胺的例子,可举出对苯二胺、间苯二胺、邻苯二胺、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、9,9-双(4-氨基苯基)芴、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-二(3-氨基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)丙烷、1,1-二(3-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-二(4-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1-(3-氨基苯基)-1-(4-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基苯甲酰基)苯、1,3-双(3-氨基-α,α-二甲基苄基)苯、1,3-双(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯、1,4-双(3-氨基-α,α-二甲基苄基)苯、1,4-双(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯、2,6-双(3-氨基苯氧基)苯甲腈、2,6-双(3-氨基苯氧基)吡啶、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、4,4'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯基砜、4,4'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]二苯基砜、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧

基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、6,6'-双(3-氨基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茚、6,6'-双(4-氨基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茚、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、1,3-双(4-氨基丁基)四甲基二硅氧烷、α,ω-双(3-氨基丙基)聚二甲基硅氧烷、α,ω-双(3-氨基丁基)聚二甲基硅氧烷、双(氨基甲基)醚、双(2-氨基乙基)醚、双(3-氨基丙基)醚、双(2-氨基甲氧基)乙基]醚、双[2-(2-氨基乙氧基)乙基]醚、双[2-(3-氨基丁氧基)乙基]醚、1,2-双(氨基甲氧基)乙烷、1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷、1,2-双[2-(氨基甲氧基)乙氧基]乙烷、1,2-双[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙烷、乙二醇双(3-氨基丙基)醚、二乙二醇双(3-氨基丙基)醚、三乙二醇双(3-氨基丙基)醚、乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、反式-1,4-二氨基环己烷、1,2-二(2-氨基乙基)环己烷、1,3-二(2-氨基乙基)环己烷、1,4-二(2-氨基乙基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、2,6-双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷、2,5-双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷、1,4-二氨基-2-氟苯、1,4-二氨基-2,3-二氟苯、1,4-二氨基-2,5-二氟苯、1,4-二氨基-2,6-二氟苯、1,4-二氨基-2,3,5-三氟苯、1,4-二氨基-2,3,5,6-四氟苯、1,4-二氨基-2-(三氟甲基)苯、1,4-二氨基-2,3-双(三氟甲基)苯、1,4-二氨基-2,5-双(三氟甲基)苯、1,4-二氨基-2,6-双(三氟甲基)苯、1,4-二氨基-2,3,5-三(三氟甲基)苯、1,4-二氨基-2,3,5,6-四(三氟甲基)苯。

[0049] 例如,作为二胺,除氟烷基取代联苯胺外,通过使用二氨基二苯基砜,聚酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性、透明性有时会提高。二氨基二苯基砜中,优选3,3'-二氨基二苯基砜(3,3'-DDS)及4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-DDS)。也可并用3,3'-DDS和4,4'-DDS。

[0050] 相对于二胺总量100mol%,二氨基二苯基砜的含量优选为3mol%以上,更优选为5mol%以上,也可以为8mol%以上或10mol%以上。从聚酰亚胺树脂的机械强度的观点来看,相对于二胺总量100mol%,二氨基二苯基砜的含量优选为40mol%以下,更优选为30mol%以下。

[0051] <聚酰亚胺的组成>

[0052] 如上所述,本发明的聚酰亚胺中,作为酸二酐成分,包含通式(1)所示的酸二酐及具有环丁烷结构的酸二酐;作为二胺,包含氟烷基取代联苯胺。作为通式(1)所示的酸二酐,优选式(2)所示的TAHMBP,作为含有环丁烷结构的酸二酐,优选CBDA,作为氟烷基取代联苯胺,优选TFMB。聚酰亚胺中,作为酸二酐成分还可包含6FDA和/或BPDA,作为二胺成分还可包含3,3'-DDS和/或4,4'-DDS。

[0053] 酸二酐成分的总量100mol%之中,TAHMBP的量更优选为40～85mol%,CBDA的量优选为15～60mol%。进而,从提高聚酰亚胺树脂的溶解性、提高薄膜的透明性的观点来看,作为酸二酐成分,优选分别包含25mol%以下的6FDA和/或BPDA。

[0054] 二胺成分总量100mol%之中,TFMB的量优选为40～100mol%,更优选为70～95mol%。另外,作为二胺成分,优选包含5～30mol%的3,3'-DDS或4,4'-DDS。

[0055] 上述的组成的聚酰亚胺在二氯甲烷等低沸点溶剂中的溶解性高,因此能够容易地减少聚酰亚胺薄膜的残留溶剂量,且能够制作高透光率、低黄色指数及高机械强度的聚酰亚胺薄膜。

[0056] [聚酰亚胺树脂的制造方法]

[0057] 聚酰亚胺树脂的制造方法并无特别限定，优选在溶剂中使二胺与酸二酐反应从而制备作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸，并通过聚酰胺酸的脱水环化进行酰亚胺化的方法。例如，在聚酰胺酸溶液中添加酰亚胺化催化剂及脱水剂，使聚酰胺酸脱水闭环，由此得到聚酰亚胺溶液。将聚酰亚胺溶液与聚酰亚胺的不良溶剂混合，使聚酰亚胺树脂析出并进行固液分离，由此可以得到聚酰亚胺树脂。

[0058] <聚酰胺酸的制备>

[0059] 通过在溶剂中使酸二酐与二胺反应，可以得到聚酰胺酸溶液。聚酰胺酸的聚合中，可以无特别限制地使用能够溶解作为原料的二胺及酸二酐、以及作为聚合产物的聚酰胺酸的有机溶剂。作为有机溶剂的具体例，可举出甲基脲、N,N-二甲基乙基脲等脲系溶剂；二甲基亚砜、二苯基砜、四甲基砜等砜系溶剂；N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N’-二乙基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯、六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂；氯仿、二氯甲烷等卤代烷系溶剂；苯、甲苯等芳香族烃系溶剂、四氢呋喃、1,3-二氧戊环、1,4-二氧六环、二甲醚、二乙醚、对甲酚甲醚等醚系溶剂。这些溶剂可以单独使用，也可适当组合两种以上使用。这些之中，从聚合反应性及聚酰胺酸的溶解性优异的方面来看，优选使用N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、或N-甲基吡咯烷酮。

[0060] 通过使二胺及酸二酐溶解在有机溶剂中而进行聚酰胺酸的聚合。聚酰胺酸溶液的固体成分浓度(反应溶液中的二胺及酸二酐的投入浓度)通常为5～40重量％左右，优选为10～30重量％。酸二酐与二胺优选以等摩尔量(95:105～105:95)使用。任一成分过量时，聚酰胺酸及聚酰亚胺的分子量不会充分变大，有时聚酰亚胺薄膜的机械强度会降低。

[0061] 反应温度并无特别限定，优选为0℃以上且80℃以下，更优选为20℃以上且45℃以下。通过设为0℃以上，可以抑制反应速度的降低，可以以比较短的时间实施聚合反应。另外通过设为80℃以下，可以抑制基于酸二酐成分的开环的聚合度的降低等。

[0062] 聚酰胺酸的聚合中的二胺及酸二酐在有机溶剂(反应体系)中的添加顺序没有特别限定。聚酰胺酸及聚酰亚胺中的单体成分(源自酸二酐的结构及源自二胺的结构)的序列可以为无规也可以为嵌段。

[0063] 使二胺总量、或酸二酐总量中的任一者在有机溶剂中溶解或分散成浆料状后，再添加另一者，由此可以得到无规体的聚酰胺酸。例如，使二胺在有机溶剂中溶解或分散为浆料状，制成二胺溶液，将酸二酐添加在二胺溶液中即可。也可在将酸二酐溶解于有机极性溶剂而得的溶液中添加二胺。多种酸二酐及二胺可以一次性添加，也可分多次添加。二胺及酸二酐可以以固体的状态添加，也可以以在有机溶剂中溶解或分散为浆料状的状态添加。

[0064] 通过调节单体的添加顺序，也可以控制得到的聚酰亚胺的各种物性。例如，(A)多种酸二酐及二胺之中，先使特定的酸二酐与二胺反应，由此形成具有特定的酸二酐与二胺键合而成的结构单元(重复单元)的链段(低聚物)。制备低聚物后，(B)添加二胺及酸二酐的剩余部分，进一步进行反应(后聚合)，由此可以得到在分子内包含嵌段结构的聚酰胺酸。通过对该聚酰胺酸进行酰亚胺化，可以得到在分子结构内包含如下的结构单元连续而成的嵌段的聚酰亚胺，所述结构单元是特定的二胺与特定的酸二酐键合而成的。聚酰亚胺具有嵌段结构时，聚酰亚胺薄膜的机械强度、耐热性有提高的倾向。

[0065] 上述的工序(A)中，通过将酸二酐及二胺中的任一者设为过量并使其反应，形成酸

酐末端或胺末端的低聚物。低聚物的制备中的酸二酐及二胺的投入量相对于总投入量((A)与(B)的投入量的总计)优选为70～95mol％,更优选为75～90mol％。

[0066] 低聚物的制备中,若将二胺的投入量设为比酸二酐的投入量多,则生成胺末端的低聚物。制备胺末端的低聚物时的二胺的投入量相对于酸二酐的投入量以摩尔比计优选为1.01～1.25倍,更优选为1.03～1.2倍,进一步优选为1.05～1.18倍。两者的比越接近1,则低聚物的分子量越有增大的倾向。

[0067] 低聚物的制备中,优选包含TFMB等氟烷基取代联苯胺作为二胺,且包含TAHMBP等通式(1)所示的酸二酐及CBDA等含环丁烷结构的酸二酐作为酸二酐。特别是优选仅使用氟烷基取代联苯胺作为二胺。通过调节低聚物的组成、即嵌段的结构,聚酰亚胺薄膜的机械强度有提高的倾向。

[0068] 工序(B)中,以二胺的总投入量与酸二酐的总投入量成为等摩尔量(95:105～105:95)的方式添加二胺及酸二酐的剩余部分,由此,在上述的(A)工序中制备的低聚物的末端和(B)工序中添加的单体发生反应,从而得到交替嵌段结构的聚酰胺酸。通过对该聚酰胺酸进行酰亚胺化,可以得到在分子结构内包含如下的结构单元连续而成的嵌段的聚酰亚胺,所述结构单元是特定的二胺与特定的酸二酐键合而成的。

[0069] 工序(B)中,剩余部分的酸二酐及二胺可以同时添加,也可依次添加。可以将事先使剩余部分的酸二酐与二胺反应而得到的低聚物添加在(A)制备的低聚物的溶液中。

[0070] <酰亚胺化>

[0071] 利用聚酰胺酸的脱水环化可以得到聚酰亚胺。对于溶液中的酰亚胺化,在聚酰胺酸溶液中添加脱水剂及酰亚胺化催化剂等的化学酰亚胺化法是适宜的。为了促进酰亚胺化的进行,也可对聚酰胺酸溶液进行加热。

[0072] 作为酰亚胺化催化剂,可以使用叔胺。作为叔胺,优选杂环式的叔胺。作为杂环式的叔胺的具体例,可举出吡啶、甲基吡啶、喹啉、异喹啉等。作为脱水剂,可以使用羧酸酐,具体而言可举出乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等。相对于聚酰胺酸的酰胺基,酰亚胺化催化剂的添加量优选为0.5～5.0倍摩尔当量,更优选为0.7～2.5倍摩尔当量,进一步优选为0.8～2.0倍摩尔当量。相对于聚酰胺酸的酰胺基,脱水剂的添加量优选为0.5～10.0倍摩尔当量,更优选为0.7～5.0倍摩尔当量,进一步优选为0.8～3.0倍摩尔当量。

[0073] <聚酰亚胺树脂的析出>

[0074] 利用聚酰胺酸的酰亚胺化得到的聚酰亚胺溶液也可以直接用作制膜用涂料,但优选使聚酰亚胺树脂暂时以固体的形式析出。通过使聚酰亚胺树脂以固体的形式析出,可以清洗/去除聚酰胺酸的聚合时产生的杂质、残留单体成分、以及脱水剂及酰亚胺化催化剂等。因此,可以得到透明性、机械特性优异的聚酰亚胺薄膜。

[0075] 通过混合聚酰亚胺溶液与不良溶剂,聚酰亚胺树脂析出。不良溶剂优选为聚酰亚胺树脂的不良溶剂、且能与溶解有聚酰亚胺树脂的溶剂混溶,可举出水、醇类等。作为醇类,可举出甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、三乙二醇、2-丁醇、2-己醇、环戊醇、环己醇、苯酚、叔丁醇等。从聚酰亚胺的开环等难以发生的方面出发,优选异丙醇、2-丁醇、2-戊醇、苯酚、环戊醇、环己醇、叔丁醇等醇,特别优选异丙醇。

[0076] [聚酰亚胺薄膜]

[0077] 将使聚酰亚胺树脂溶解于有机溶剂而成的聚酰亚胺溶液(制膜用涂料)涂布在基

材上，干燥去除溶剂，由此可以制造聚酰亚胺薄膜。

[0078] 作为使聚酰亚胺树脂溶解的有机溶剂，只要可以溶解上述的聚酰亚胺树脂就没有特别限定。从溶剂的干燥去除容易、可以减少聚酰亚胺薄膜的残留溶剂量的方面来看，优选二氯甲烷、乙酸甲酯、四氢呋喃、丙酮及1,3-二氧戊环等低沸点溶剂，其中特别优选二氯甲烷。如前所述，通过将酸二酐成分及二胺成分的组成比设为规定范围，可以得到对二氯甲烷等低沸点溶剂也显示高溶解性的聚酰亚胺。

[0079] 聚酰亚胺溶液的固体成分浓度根据聚酰亚胺的分子量、薄膜的厚度、制膜环境等适当设定即可。固体成分浓度优选为5～30重量％，更优选为8～20重量％。

[0080] 聚酰亚胺溶液也可包含聚酰亚胺以外的树脂成分、添加剂。作为添加剂，可举出紫外线吸收剂、交联剂、染料、表面活性剂、流平剂、增塑剂、微粒等。相对于聚酰亚胺溶液(制膜涂料)的固体成分100重量份，聚酰亚胺树脂的含量优选为60重量份以上，更优选为70重量份以上，进一步优选为80重量份以上。

[0081] 作为将聚酰亚胺溶液涂布在基材上的方法，可以使用公知的方法，例如，可以利用棒涂机、逗点涂布机进行涂布。作为涂布聚酰亚胺溶液的基材，可以使用玻璃基板、SUS等金属基板、金属鼓、金属带、塑料薄膜等。从生产率提高的观点来看，优选使用金属鼓、金属带等环形支承体、或长条塑料薄膜等作为支承体，并通过卷对卷制造薄膜。将塑料薄膜用作支承体时，适当选择不溶解于制膜涂料的溶剂的材料即可，作为塑料材料，可以使用聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚萘二甲酸乙二酯等。

[0082] 溶剂的干燥时优选进行加热。加热温度并无特别限定，从抑制着色的观点来看，优选为200℃以下，更优选为180℃以下。溶剂的干燥时，也可阶段性地使加热温度上升。也可在减压下进行溶剂的干燥。上述的聚酰亚胺树脂可溶于二氯甲烷等低沸点溶剂，因此即使以200℃以下的加热也可以容易地减少残留溶剂。

[0083] 聚酰亚胺薄膜的残留溶剂量(相对于薄膜的质量，薄膜中包含的溶剂的质量)优选为1.5％以下，更优选为1.0％以下。若残留溶剂量为该范围，则聚酰亚胺薄膜的机械强度有提高的倾向。

[0084] 聚酰亚胺薄膜的厚度并无特别限定，根据用途适当设定即可。聚酰亚胺薄膜的厚度例如为5～100μm左右。在显示器的覆盖窗材料等要求耐冲击性的用途中，聚酰亚胺薄膜的厚度优选为30μm以上，更优选为35μm以上，进一步优选为40μm以上。本发明的聚酰亚胺薄膜在膜厚为较厚的40μm以上时，也具有优异的透明性。从维持优异的透明性的观点来看，聚酰亚胺薄膜的厚度优选为90μm以下，更优选为85μm以下。

[0085] [聚酰亚胺薄膜的特性]

[0086] 聚酰亚胺薄膜的黄色指数(YI)优选为3.0以下，更优选为2.5以下。黄色指数为3.0以下时，薄膜不会着色为黄色，可以适宜地用作显示器用等的薄膜。

[0087] 聚酰亚胺薄膜的总透光率优选为80％以上，更优选为85％以上。另外，聚酰亚胺薄膜在波长400nm下的透光率优选为35％以上，进一步优选为40％以上。聚酰亚胺薄膜的拉伸弹性模量优选为4.9GPa以上，更优选为5.0GPa以上，进一步优选为5.2GPa以上。

[0088] 从防止卷对卷输送时与卷的接触、卷取时薄膜之间的接触导致的薄膜的划伤的观点来看，聚酰亚胺薄膜的铅笔硬度优选为HB以上，更优选为F以上。聚酰亚胺薄膜被用于显示器的覆盖窗等时，要求针对来自外部的接触的耐擦伤性，因此聚酰亚胺薄膜的铅笔硬度

优选为H以上。

[0089] [聚酰亚胺薄膜的用途]

[0090] 本发明的聚酰亚胺薄膜黄色指数小、透明性高，可适宜地用作显示器材料。特别是机械强度高的聚酰亚胺薄膜可以应用于显示器的覆盖窗等表面构件。本发明的聚酰亚胺薄膜在实用时也可在表面设置抗静电层、易粘接层、硬涂层、防反射层等。

[0091] 实施例

[0092] 以下，基于实施例及比较例，对本发明进行具体说明。需要说明的是，本发明并不限定于下述实施例。

[0093] [聚酰胺酸溶液的制备]

[0094] <无规体的聚合:实施例3、10～12、比较例1、7、8>

[0095] 在可拆式烧瓶中投入作为溶剂的N,N-二甲基甲酰胺，边在氮气气氛下搅拌，边投入表1的组成A所示的摩尔比的二胺及酸二酐，在氮气气氛下搅拌5小时，从而得到固体成分浓度18％的聚酰胺酸溶液。

[0096] <嵌段体的聚合:实施例1、2、4～9、比较例2～6>

[0097] 在可拆式烧瓶中投入作为溶剂的N,N-二甲基甲酰胺，边在氮气气氛下搅拌，边投入表1的组成A所示的摩尔比的二胺及酸二酐，在氮气气氛下搅拌10小时，从而合成低聚物。之后，以表1的组成B所示的摩尔比投入二胺及酸二酐，在氮气气氛下搅拌而进行后聚合，从而得到固体成分浓度18％的聚酰胺酸溶液。

[0098] 表1示出的原料单体的简称如下所述。

[0099] TMHQ:对亚苯基双偏苯三酸二酐

[0100] TAHMBP:双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-羧酸)2,2’,3,3’,5,5’-六甲基联苯-4,4’-二酯

[0101] 6FDA:2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐

[0102] BPDA:3,3’,4,4’-联苯四羧酸二酐

[0103] CBDA:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0104] TFMB:2,2’-双(三氟甲基)联苯胺

[0105] 3,3’-DDS:3,3’-二氨基二苯基砜

[0106] 4,4’-DDS:4,4’-二氨基二苯基砜

[0107] [酰亚胺化、聚酰亚胺树脂的分离及聚酰亚胺溶液的制备]

[0108] 在聚酰胺酸溶液100g中，添加作为酰亚胺化催化剂的吡啶5.5g并使其完全分散后，添加醋酸酐8g，在90℃下搅拌3小时从而进行酰亚胺化。对于溶液未凝胶化的部分，边搅拌冷却至室温的溶液，边以2～3滴/秒的速度滴加2-丙醇(以下记作“IPA”)100g，从而使聚酰亚胺析出。进而添加IPA150g，搅拌30分钟左右后，使用桐山漏斗进行吸滤。用100g的IPA清洗得到的固体。重复清洗操作6次后，用设定为120℃的真空烘箱使其干燥8小时，从而得到聚酰亚胺树脂。需要说明的是，比较例1～5中，在酰亚胺化的过程中，溶液粘度快速上升并凝胶化，因此未能得到聚酰亚胺溶液。因此，这些比较例中，未实施之后的操作及评价。

[0109] 在上述得到的聚酰亚胺树脂1g中添加二氯甲烷(DCM)9g，在室温下搅拌12小时后，用目视确认有无溶解残留，由此评价聚酰亚胺树脂的DCM溶解性。将能够得到在目视下透明的溶液的情况记为DCM“可溶”、将以固体成分形式确认到溶解残留的情况记为DCM“不溶”。

需要说明的是,对于在酰亚胺化时发生凝胶化的情况,在表1中记载为“凝胶化”。

[0110] [聚酰亚胺薄膜的制作]

[0111] 将聚酰亚胺树脂溶解于二氯甲烷(以下记作“DCM”),从而得到固体成分浓度10重量%的聚酰亚胺溶液。使用棒涂机,将聚酰亚胺溶液涂布于无碱玻璃板,于大气气氛下,在40℃下加热60分钟、在80℃下加热30分钟、在150℃下加热30分钟、在170℃下加热30分钟,从而将溶剂去除,得到表1所示的厚度的聚酰亚胺薄膜。需要说明的是,比较例8的聚酰亚胺树脂未溶解于DCM,因此使用将聚酰亚胺树脂溶解于甲乙酮(MEK)而成的聚酰亚胺溶液来制作薄膜。

[0112] [聚酰亚胺薄膜的评价]

[0113] (拉伸弹性模量)

[0114] 测定中使用岛津制作所制的“AUTOGRAPH AGS-X”,按以下条件测定。样品测定范围:宽度10mm、夹具间距离100mm、拉伸速度;20.0mm/分钟、测定温度;23℃。使用在23℃/55%RH下静置1天并调湿的样品。

[0115] (黄色指数)

[0116] 使用3cm见方尺寸的样品,利用Suga Test Instruments制的分光色度计“SC-P”测定黄色指数(YI)。

[0117] (铅笔硬度)

[0118] 通过JIS K-5600-5-4“铅笔刮痕试验”,测定薄膜的铅笔硬度。

[0119] (400nm下的透光率)

[0120] 使用日本分光株式会社制的紫外可见分光光度计“V-560”,测定薄膜在300～800nm下的透光率,读取400nm的波长下的透光率。

[0121] (总透光率)

[0122] 使用Suga Test Instruments制的雾度计“HZ-V3”,利用JIS K7361-1记载的方法测定。

[0123] (残留溶剂量)

[0124] 以1,3-二氧戊环约8.9g为溶剂,使聚酰亚胺薄膜约0.1g和作为内标准质的二乙二醇丁基甲基醚(DEGBME)约1g溶解,从而制备测定用试样。使用气相色谱装置装置(GC,株式会社岛津制作所制)测定该溶液,根据GC峰面积和制备浓度求出聚酰亚胺薄膜中包含的残留溶剂量(DCM或MEK)。

[0125] 将上述的实施例及比较例的聚酰亚胺树脂的组成(聚酰胺酸的聚合中的酸二酐及二胺的投入量的摩尔比)、在DCM中的溶解性、薄膜的制膜中使用的溶剂及聚酰亚胺薄膜的评价结果示于表1。

[0126] [表1]

[0127]

| | | | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 | 实施例11 | 实施例12 | 比较例1 | 比较例2 | 比较例3 | 比较例4 | 比较例5 | 比较例6 | 比较例7 | 比较例8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 聚合物序列 | | | 嵌段 | 嵌段 | 无规 | 嵌段 | 嵌段 | 嵌段 | 嵌段 | 嵌段 | 嵌段 | 无规 | 无规 | 无规 | 无规 | 嵌段 | 嵌段 | 嵌段 | 嵌段 | 嵌段 | 无规 | 无规 |
| 组成 | A | 二胺 | TFMB | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 100 | 70 | 100 | 90 | 90 | 60 | 90 | 100 | 100 | 70 |
| | | | 3,3'-DDS | — | 3.3 | 10 | — | — | — | — | — | 3.3 | 10 | — | 30 | — | — | — | — | — | — | — | 30 |
| | | 酸二酐 | TAHMBP | 50 | 50 | 50 | 50 | 45 | 50 | 50 | 40 | 40 | 40 | 70 | 70 | 50 | 50 | 35 | 25 | — | 45 | 100 | — |
| | | | TMHQ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 50 | — | — | — |
| | | | BPDA | — | — | — | — | 15 | 15 | 15 | 20 | 20 | 20 | 15 | 15 | 40 | 30 | 30 | 25 | 15 | 25 | — | |
| | | | CBDA | 30 | 30 | 30 | 30 | 20 | 15 | 15 | 20 | 20 | 20 | 15 | 15 | 10 | — | 15 | — | 15 | — | — | 60 |
| | | | 6FDA | — | — | 20 | — | — | — | — | — | — | 20 | | | | | | | | | | 40 |
| | B | 二胺 | TFMB | — | — | | — | — | — | — | — | — | | | | | 10 | 10 | 10 | | — | | |
| | | | 3,3'-DDS | 10 | 6.7 | | — | 10 | 10 | — | 10 | 6.7 | | | | | — | — | 30 | 10 | — | | |
| | | | 4,4'-DDS | — | — | | 10 | — | — | 10 | — | — | | | | | — | — | — | — | — | | |
| | | 酸二酐 | 6FDA | 20 | 20 | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | | | | 20 | 20 | 50 | 20 | 30 | | |
| DCM溶解性 | | | | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 可溶 | 凝胶化 | 凝胶化 | 凝胶化 | 凝胶化 | 凝胶化 | 可溶 | 可溶 | 不溶 |
| 制膜用溶剂 | | | | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | DCM | | | | | | DCM | DCM | MEK |
| 薄膜特性 | 膜厚 | mm | | 56 | 54 | 50 | 50 | 50 | 49 | 51 | 50 | 50 | 50 | 54 | 55 | | | | | | 54 | 50 | 49 |
| | 拉伸弹性模量 | GPa | | 5.7 | 5.5 | 5.1 | 5.6 | 5.2 | 5.4 | 5.2 | 5.6 | 5.2 | 5.0 | 5.3 | 5.0 | | | | | | 4.6 | 4.8 | 4.1 |
| | 铅笔硬度 | — | | 4H | 4H | 4H | 4H | 4H | 4H | 4H | 4H | 4H | 3H | 4H | 3H | | | | | | 3H | 4H | 3H |
| | YI | — | | 2.3 | 2.3 | 2.1 | 2.3 | 2.2 | 2.5 | 2.4 | 2.3 | 2.3 | 2.2 | 2.8 | 2.7 | | | | | | 2.7 | 2.6 | 1.9 |
| | 400nm透光率 | % | | 58.2 | 60.3 | 62.1 | 60.4 | 52.5 | 51.9 | 51.1 | 50.0 | 51.1 | 51.7 | 45.7 | 46.6 | | | | | | 45.1 | 51.2 | 81.7 |
| | 总透光率 | % | | 89.5 | 89.8 | 89.5 | 89.5 | 89.5 | 89.3 | 89.3 | 89.2 | 89.2 | 89.3 | 89.1 | 88.8 | | | | | | 89.1 | 89.2 | 91.0 |
| | 残留溶剂量 | % | | N.D. | N.D. | 0.1 | 0.2 | N.D. | N.D. | 0.2 | N.D. | 0.1 | 0.2 | N.D. | 0.1 | | | | | | 0.6 | 0.1 | 2.8 |

[0128] 如表1所示可知，实施例1～12中，聚酰亚胺显示DCM可溶性，聚酰亚胺薄膜显示5GPa以上的拉伸弹性模量，能够兼顾优异的机械强度和透明性。

[0129] CBDA相对于酸二酐总量的量为10mol％的比较例1中，聚酰亚胺的溶剂溶解性低，酰亚胺化时溶液凝胶化，因此未能分离聚酰亚胺树脂。未使用CBDA的比较例2、以及TAHMBP的量为35mol％的比较例3及TAHMBP的量为25mol％的比较例4也与比较例1同样，酰亚胺化时发生凝胶化。

[0130] 使用偏苯三酸二酐酯即TMHQ作为酸二酐的比较例5在酰亚胺化时也发生凝胶化。根据实施例6与比较例5的对比可知，包含源自在联苯的苯环上具有取代基的酸二酐即TAHMBP的结构的聚酰亚胺具有优异的溶剂可溶性。

[0131] 使用CBDA与6FDA的组合作为酸二酐的比较例8中，虽然酰亚胺化时没有发生凝胶化，但分离的聚酰亚胺未显示DCM溶解性。以MEK为溶剂进行制膜的比较例8的聚酰亚胺薄膜虽然显示优异的透明性，但拉伸弹性模量为4.1GPa，与实施例相比机械强度差。另外，比较例8中，MEK的残留溶剂量为2.8％，与使用DCM的其他例相比残留溶剂量大。比较例8中，无法使用低沸点溶剂DCM，因此难以得到残留溶剂量少的聚酰亚胺薄膜，为了减少残留溶剂量，需要延长加热时间，难以提高聚酰亚胺薄膜的生产率。

[0132] 比较例6及比较例7中，未使用CBDA作为酸二酐，但增大了TAHMBP及6FDA的导入比例，因此得到可溶于DCM的聚酰亚胺树脂。然而，比较例6、7的聚酰亚胺薄膜的拉伸弹性模量低于5GPa，机械强度不充分。

[0133] 根据以上的结果可知，以规定的比率包含氟烷基取代联苯胺作为二胺成分且以规定的比率包含在苯环上具有取代基的联苯酚与偏苯三酸二酐的酯及具有环丁烷结构的酸二酐作为酸二酐的聚酰亚胺可溶于DCM等低沸点溶剂，因此能够容易地制作残留溶剂量少的薄膜，且能够兼顾聚酰亚胺薄膜的机械特性和透明性。

[0134] 根据实施例1、2与实施例3的对比，及实施例8、9与实施例10的对比可知，具有嵌段结构的聚酰亚胺与同一组成的无规结构的聚酰亚胺相比，显示高弹性模量。特别是形成有仅包含TFMB作为二胺成分的嵌段的实施例1及实施例8中，发现聚酰亚胺薄膜的拉伸弹性模量有提高的倾向。