

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成27年8月13日(2015.8.13)

【公表番号】特表2014-522894(P2014-522894A)

【公表日】平成26年9月8日(2014.9.8)

【年通号数】公開・登録公報2014-048

【出願番号】特願2014-519154(P2014-519154)

【国際特許分類】

C 08 G 69/48 (2006.01)

C 08 L 77/06 (2006.01)

C 08 J 5/18 (2006.01)

【F I】

C 08 G 69/48

C 08 L 77/06

C 08 J 5/18 C F G

【手続補正書】

【提出日】平成27年6月26日(2015.6.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明で寸法安定性で耐溶媒性の芳香族ポリアミドフィルムを製造する方法であって、(A)極性有機溶媒中で1種または複数の芳香族ジアミンを1種または複数の芳香族二酸ジクロリドと反応させてポリアミドおよび塩酸を得るステップと、

(B)酸捕捉試薬との反応によって遊離の塩酸を除去するステップと、

(C)揮発によって、または非溶媒中でのポリアミドの沈澱によって塩化水素反応生成物を除去するステップと

(D)元のポリアミド溶液または沈殿したポリアミドから調製された溶液に多官能性エポキシドを添加するステップと

(E)結果として得られた混合物をフィルムに注型するステップと

(F)フィルムが耐溶媒性になるまでフィルムを加熱するステップと

を含む方法。

【請求項2】

芳香族ジアミンの1つが、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメトキシル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ビフェニル、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(fluorine)、および9,9'-ビス(3-フルオロ-4-アミノフェニルフルオレンを含む群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

1種または複数の芳香族二酸ジクロリドが、テレフタロイルジクロリド、イソフタロイルジクロリド、2,6-ナフタロイルジクロリド、および4,4-ビフェニルジカルボニルジクロリドを含む群から選択される、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

多官能性エポキシドが、ジグリシジル 1, 2 - シクロヘキサンジカルボキシラート、トリグリシジルイソシアヌラート、テトラグリシジル 4, 4' - ディアミノフェニルメタン、2, 2 - ビス (4 - グリシジルオキシルフェニル) プロパンおよびそのより高分子量の同族体、ノボラックエポキシド、7H - インデオ [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ビスオキシレンオクタヒドロ (7H - indeo [1, 2 - b : 5, 6 - b'] bisoxiren e octahydro)、ならびにエポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシラートを含む群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

多官能性エポキシドの量がポリアミドの重量に対しておよそ 1 ~ より 10 重量 % である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

加熱するステップが減圧下でまたは不活性雰囲気中で行われ、ここで前記温度はおよそ 280 未満であり、加熱時間はおよそ 1 分超 ~ より 30 分未満である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

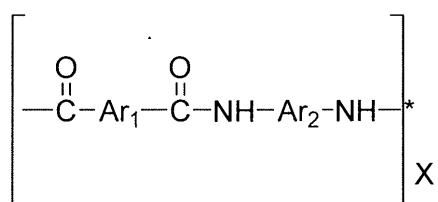
請求項 1 に記載の方法に従って製造された透明な耐溶媒性の芳香族ポリアミドフィルム。

## 【請求項 8】

透明な芳香族ポリアミドフィルムであって、

(A) 極性有機溶媒に可溶であり、一般式 (I) :

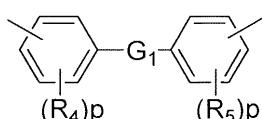
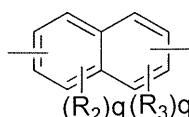
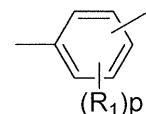
## 【化 1】



(I)

の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドであって、式中、Ar<sub>1</sub> は以下の一般構造：

## 【化 2】

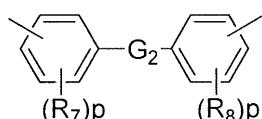
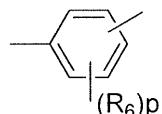


[式中、p は 4 であり、q は 3 であり、ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> は、水素；ハロゲン；アルキル基；置換アルキル基；シアノ基；チオアルキル基、アルコキシ基；置換アルコキシ基；アリール基；置換アリール基；アルキルエステル基；置換アルキルエ

ステル基；およびそれらの組み合わせを含む群から選択され、ここで、G<sub>1</sub>は、共有結合；C H<sub>2</sub>基；C (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；C (C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；およびXがハロゲンを含む群から選択されるC (C X<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；C O基；O原子；S O<sub>2</sub>基；Si (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基；置換9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基；ならびにZがアリール基、置換アリール基、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基、および置換9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基を含む群から選択されるO Z O基、を含む群から選択される]を含む群から選択され、

Ar<sub>2</sub>は以下の一般構造：

【化3】

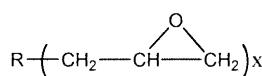


[式中、pは4であり、ここで、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、水素；ハロゲン；アルキル基；置換アルキル基；シアノ基；チオアルキル基、アルコキシ基；置換アルコキシ基；アリール基；置換アリール基；アルキルエステル基；置換アルキルエステル基；およびそれらの組み合わせを含む群から選択され、ここで、G<sub>2</sub>は、共有結合；C H<sub>2</sub>基；C (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；C (C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；Xがハロゲンを含む群から選択されるC (C X<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；C O基；O原子；S O<sub>2</sub>基；Si (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基；置換9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基；ならびにZがアリール基、置換アリール基、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基、および置換9, 9'-ビスフェニレンフルオレン基を含む群から選択されるO Z O基、を含む群から選択される]を含む群から選択される、

芳香族ポリアミドと、

(B)一般構造(I I)：

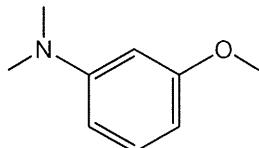
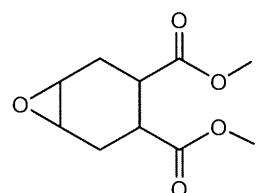
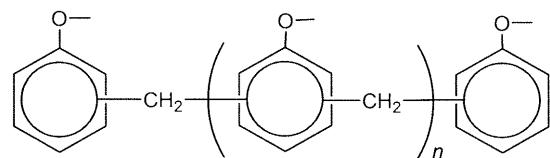
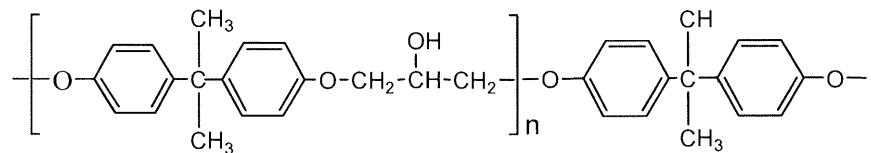
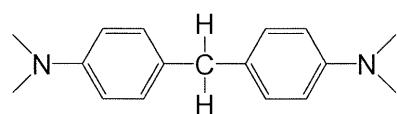
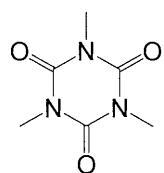
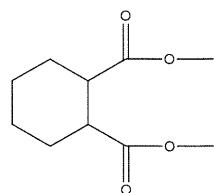
【化4】



(I I)

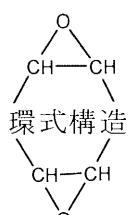
[式中、Rは

【化 5】



を含む群から選択される]、および一般構造(ⅠⅠⅠ)

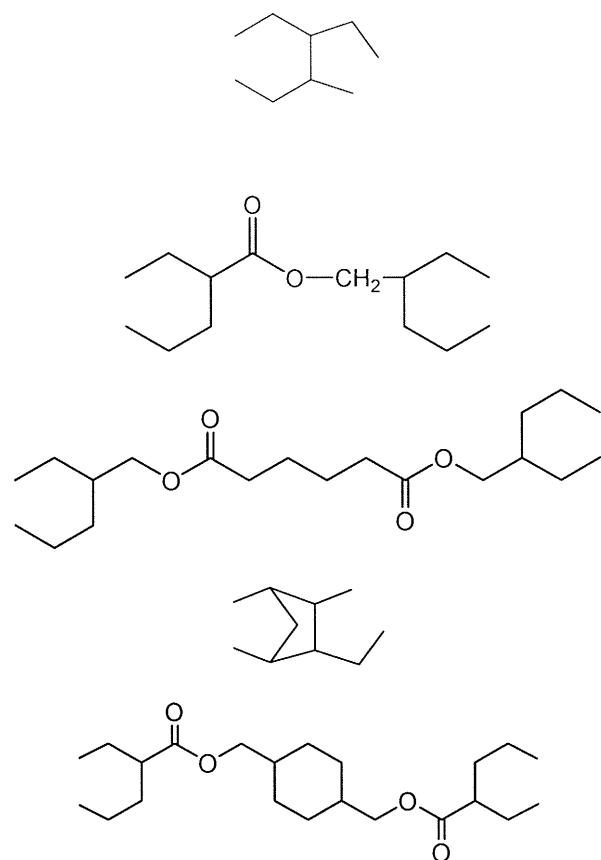
【化6】



( I I I )

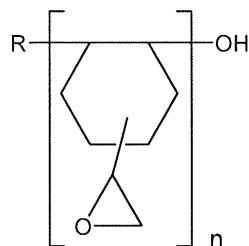
[ここで、環式構造は

【化7】



を含む群から選択される]、および一般構造 ( I V )

【化8】



( I V )

[ここで、 $n > 1$  であり、R はアルキルまたは芳香族基である]を含む群から選択される多官能性エポキシドと、

を含むフィルム。

【請求項 9】

ポリアミドが 300 °C を超える T<sub>g</sub> を有する、請求項 8 に記載のフィルム。

【請求項 10】

多官能性エポキシドが、ポリアミドの重量に対しておよそ 1 ~ オよそ 10 重量 % の間にある、請求項 8 に記載のフィルム。

【請求項 11】

およそ 10 μm の厚さであり、400 ~ 750 nm で 80 % を超える透過率を有する、請求項 8 に記載のフィルム。

【請求項 12】

加熱が、およそ 250 °C ~ オよそ 280 °C の間で少なくともおよそ 1 分 ~ オよそ 30 分未満の間行われる、請求項 8 に記載のフィルム。

【請求項 13】

フィルムが基板に接着されている、請求項 8 に記載のフィルム。

【請求項 14】

基板がおよそ 50 μm を超える厚さのガラスフィルムである、請求項 13 に記載のフィルム。

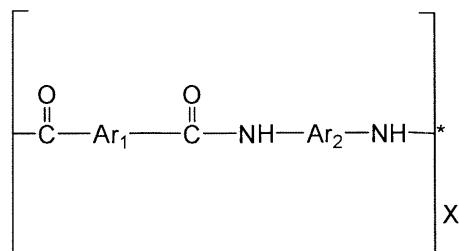
【請求項 15】

平均熱膨張係数が 25 ~ 250 °C の間でおよそ 20 ppm / °C 未満である、請求項 8 に記載のフィルム。

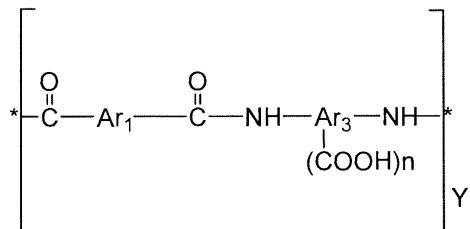
【請求項 16】

透明な芳香族コポリアミドフィルムであって、  
(A) 極性有機溶媒に可溶であり、透明フィルムに溶液注型することができる、一般式 (I) および (IV) :

【化 9】



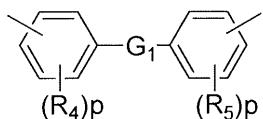
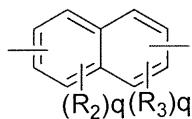
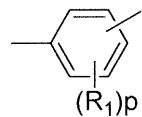
(I)



(IV)

の繰り返し単位を有する芳香族コポリアミドであって、式中、Ar<sub>1</sub> は、以下の一般構造:

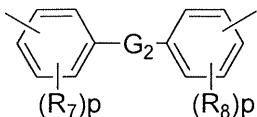
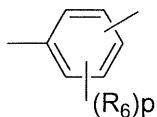
## 【化10】



[式中、pは4であり、qは3であり、ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、水素、ハロゲン；アルキル基；置換アルキル基；シアノ基；チオアルキル基、アルコキシ基；置換アルコキシ基；アリール基；置換アリール基；アルキルエステル基；置換アルキルエステル基；およびそれらの組み合わせを含む群から選択され、ここで、 $G_1$ は、共有結合； $CH_2$ 基； $C(CH_3)_2$ 基； $C(CF_3)_2$ 基；およびXがハロゲンを含む群から選択される $C(CX_3)_2$ 基； $CO$ 基；O原子；S原子； $SO_2$ 基； $Si(CH_3)_2$ 基；9,9'-ビスフェニレンフルオレン基；置換9,9'-ビスフェニレンフルオレン基；ならびにZがアリール基または置換アリール基、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、9,9'-ビスフェニレンフルオレン基、および置換9,9'-ビスフェニレンフルオレン基を含む群から選択される $OZO$ 基、を含む群から選択される]を含む群から選択され、

$Ar_2$ は、以下の一般構造：

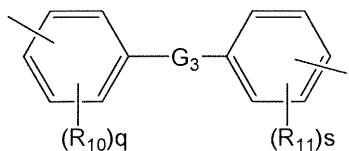
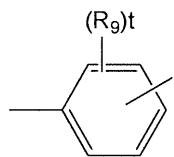
## 【化11】



[式中、pは4であり、ここで、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は、水素、ハロゲン；アルキル基；置換アルキル基；シアノ基；チオアルキル基、アルコキシ基；置換アルコキシ基；アリール基；置換アリール基；アルキルエステル基；置換アルキルエステル基；およびそれらの組み合わせを含む基から選択され、ここで、 $G_2$ は、共有結合； $CH_2$ 基； $C(CH_3)_2$ 基； $C(CF_3)_2$ 基；Xがハロゲンを含む群から選択される $C(CX_3)_2$ 基； $CO$ 基；O原子；S原子； $SO_2$ 基； $Si(CH_3)_2$ 基；9,9'-ビスフェニレンフルオレン基；置換9,9'-ビスフェニレンフルオレン基；ならびにZがアリール基または置換アリール基、ビフェニル基；パーフルオロビフェニル基；9,9'-ビスフェニレンフルオレン基；および置換9,9'-ビスフェニレンフルオレン基を含む群から選択される $OZO$ 基、を含む群から選択される]を含む群から選択され、

$Ar_3$ は、以下の：

## 【化12】

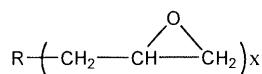


[式中、tは0～3であり、qは0～4であり、sは0～4であり、ここで、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は、水素、ハロゲン；アルキル基；置換アルキル基；シアノ基；チオアルキル基、アルコキシ基；置換アルコキシ基；アリール基；置換アリール基；アルキルエステル基；および置換アルキルエステル基；ならびにそれらの組み合わせを含む群から選択され、ここで、G<sub>3</sub>は、共有結合；CH<sub>2</sub>基；C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；Xがハロゲンを含む群から選択されるC(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；CO基；O原子；S原子；SO<sub>2</sub>基；Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基；9,9'-ビスフェニレンフルオレン基；置換9,9'-ビスフェニレンフルオレン基；ならびにZがアリール基、置換アリール基、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、9,9'-ビスフェニレンフルオレン基、および置換9,9'-ビスフェニレンフルオレン基を含む群から選択されるOZO基、を含む群から選択される]を含む群から選択される、

芳香族コポリアミドと、

(B) 一般構造 (II) :

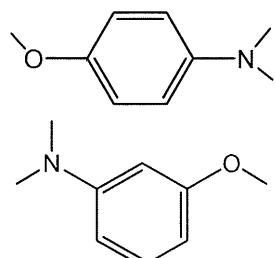
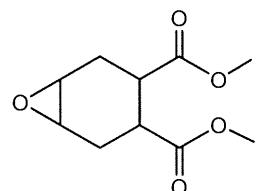
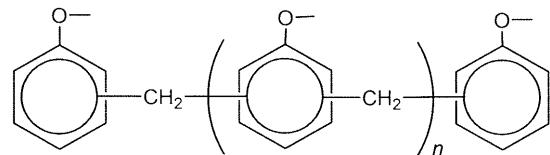
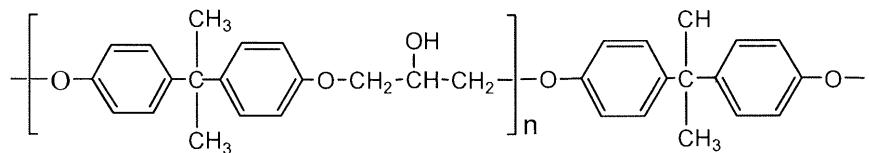
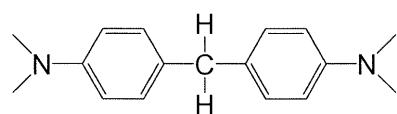
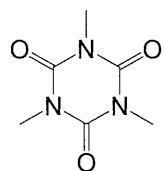
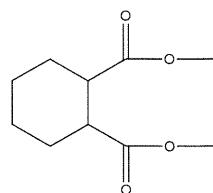
## 【化13】



(II)

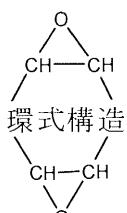
[式中、Rは

【化14】



を含む群から選択される]、および一般構造(ⅠⅠⅠ)：

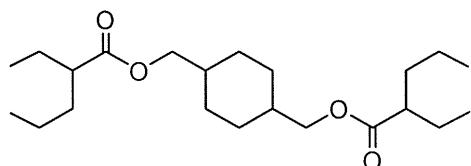
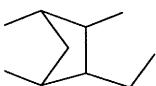
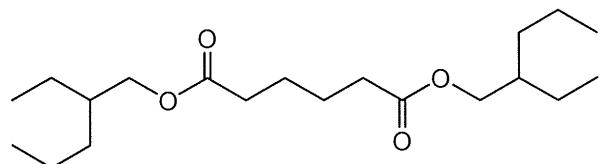
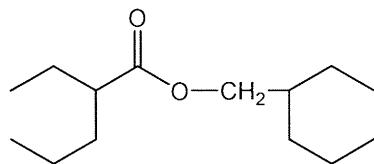
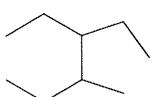
【化15】



(I I I)

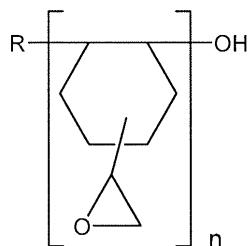
[ここで、環式構造は

【化16】



を含む群から選択される]、および一般構造 (IV) :

【化17】



(IV)

[ここで、 $n > 1$  であり、R はアルキルまたは芳香族基である]

を含む群から選択される多官能性エポキシドと、

を含むフィルム。

【請求項 17】

コポリアミドが構造(I)および(II)を有する複数の繰り返し単位を含む、請求項16に記載のフィルム。

【請求項 18】

コポリアミドが少なくとも1個のカルボキシル基を含む、およそ1～およそ10モル%の繰り返し単位を含む、請求項16に記載のフィルム。

【請求項 19】

コポリアミドが300℃を超えるTgを有する、請求項16に記載のフィルム。

【請求項 20】

多官能性エポキシドの量が、コポリアミドの重量に対しておよそ1～およそ10重量%の間にある、請求項16に記載のフィルム。

【請求項 21】

フィルム厚さがおよそ4μmより大きい、請求項16に記載のフィルム。

【請求項 22】

およそ10μmの厚さであり、400～750nmで80%を超える透過率を有する、請求項21に記載のフィルム。

【請求項 23】

フィルムが基板に接着されており、フィルムの厚さがおよそ4μmを超える、請求項21に記載のフィルム。

【請求項 24】

前記基板がおよそ50μmを超える厚さのガラスフィルムである、請求項23に記載のフィルム。

【請求項 25】

平均熱膨張係数が25～250の間でおよそ20ppm/℃未満である、請求項16に記載のフィルム。