

【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) - 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) 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) ビフェニル、9, 9' - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン (fluorene)、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' - ジ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 eo c t a h y d r o)、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 ~ およそ 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 ~ およそ 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

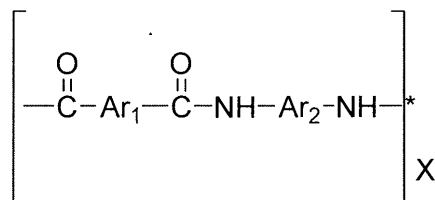
。

## 【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) :

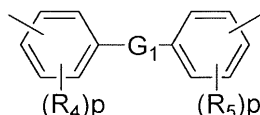
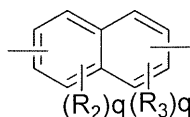
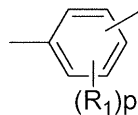
## 【化 1】



(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】

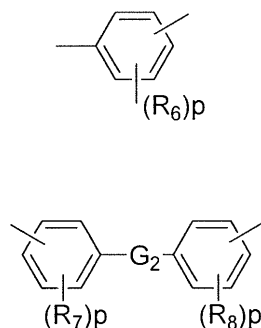


[ 式中、p は 4 であり、q は 3 であり、ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> は、水素 ; ハロゲン ; アルキル基 ; 置換アルキル基 ; シアノ基 ; チオアルキル基、アルコキシ基 ; 置換アルコキシ基 ; アリール基 ; 置換アリール基 ; アルキルエステル基 ; 置換アルキルエ

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、 $G_1$  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、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、

$Ar_2$  は以下の一般構造：

【化 3】

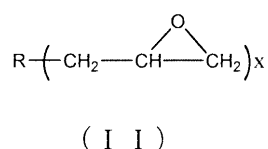


[ 式中、 $p$  は 4 であり、ここで、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は、水素；ハロゲン；アルキル基；置換アルキル基；シアノ基；チオアルキル基、アルコキシ基；置換アルコキシ基；アリール基；置換アリール基；アルキルエステル基；置換アルキルエステル基；およびそれらの組み合わせを含む群から選択され、ここで、 $G_2$  は、共有結合； $CH_2$  基； $C(CH_3)_2$  基； $C(CF_3)_2$  基； $X$  がハロゲンを含む群から選択される  $C(CX_3)_2$  基； $CO$  基； $O$  原子； $S$  原子； $SO_2$  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、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、

芳香族ポリアミドと、

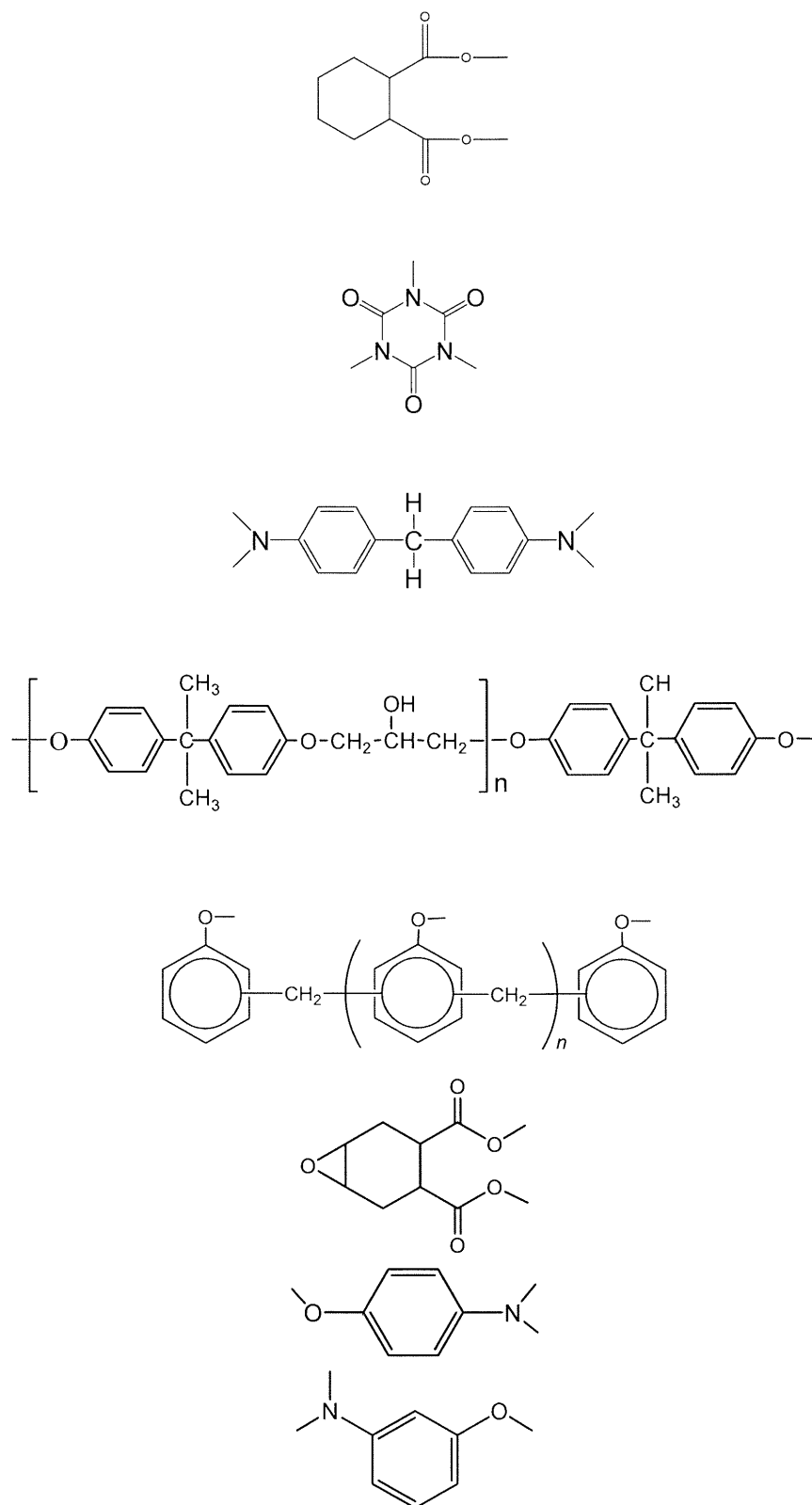
(B) 一般構造 (II)：

【化 4】



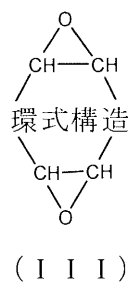
[ 式中、 $R$  は

【化 5】

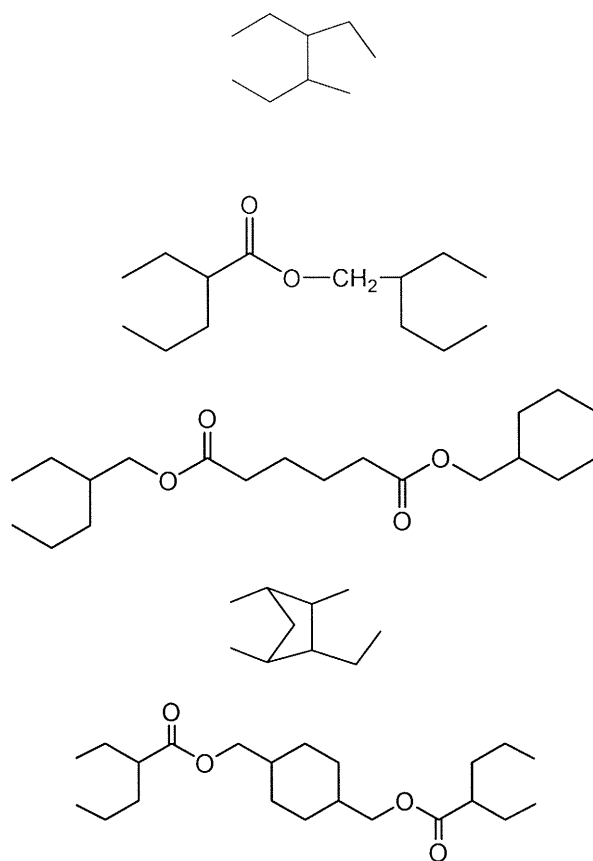


を含む群から選択される]、および一般構造 ( I I I )

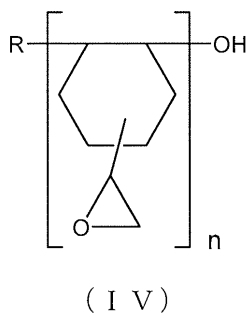
【化 6】



[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】



[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 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 ～およそ 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 ～およそ 280 の間で少なくともおよそ 1 分～およそ 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】

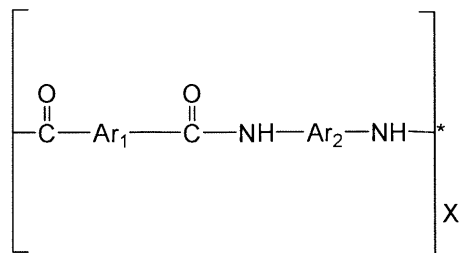
平均熱膨張係数が 25 ～ 250 の間でおよそ 20 ppm / 未満である、請求項 8 に記載のフィルム。

【請求項 16】

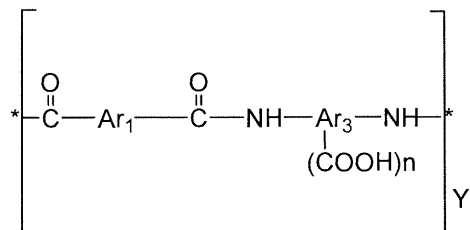
透明な芳香族コポリアミドフィルムであって、

(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】



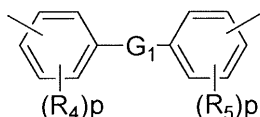
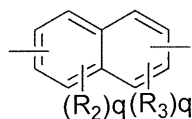
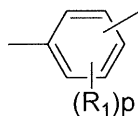
(I)



(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 :

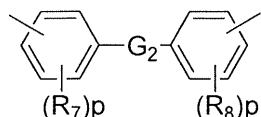
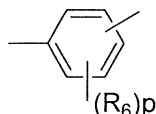
## 【化 1 0】



[ 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：

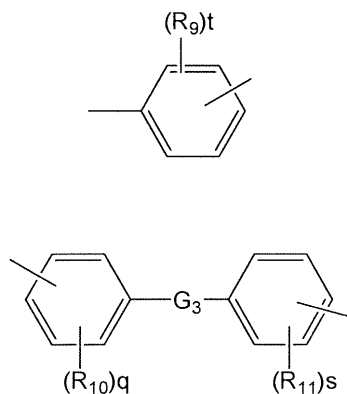
## 【化 1 1】



[ 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 1 2】

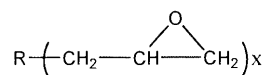


[ 式中、 $t$  は 0 ~ 3 であり、 $q$  は 0 ~ 4 であり、 $s$  は 0 ~ 4 であり、ここで、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$  は、水素、ハロゲン；アルキル基；置換アルキル基；シアノ基；チオアルキル基、アルコキシ基；置換アルコキシ基；アリール基；置換アリール基；アルキルエステル基；および置換アルキルエステル基；ならびにそれらの組み合わせを含む群から選択され、ここで、 $\text{G}_3$  は、共有結合； $\text{CH}_2$  基； $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  基； $\text{C}(\text{CF}_3)_2$  基； $\text{X}$  がハロゲンを含む群から選択される  $\text{C}(\text{CX}_3)_2$  基； $\text{CO}$  基； $\text{O}$  原子； $\text{S}$  原子； $\text{SO}_2$  基； $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  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  $\text{Z}$  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  $\text{OZO}$  基、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 1 3】

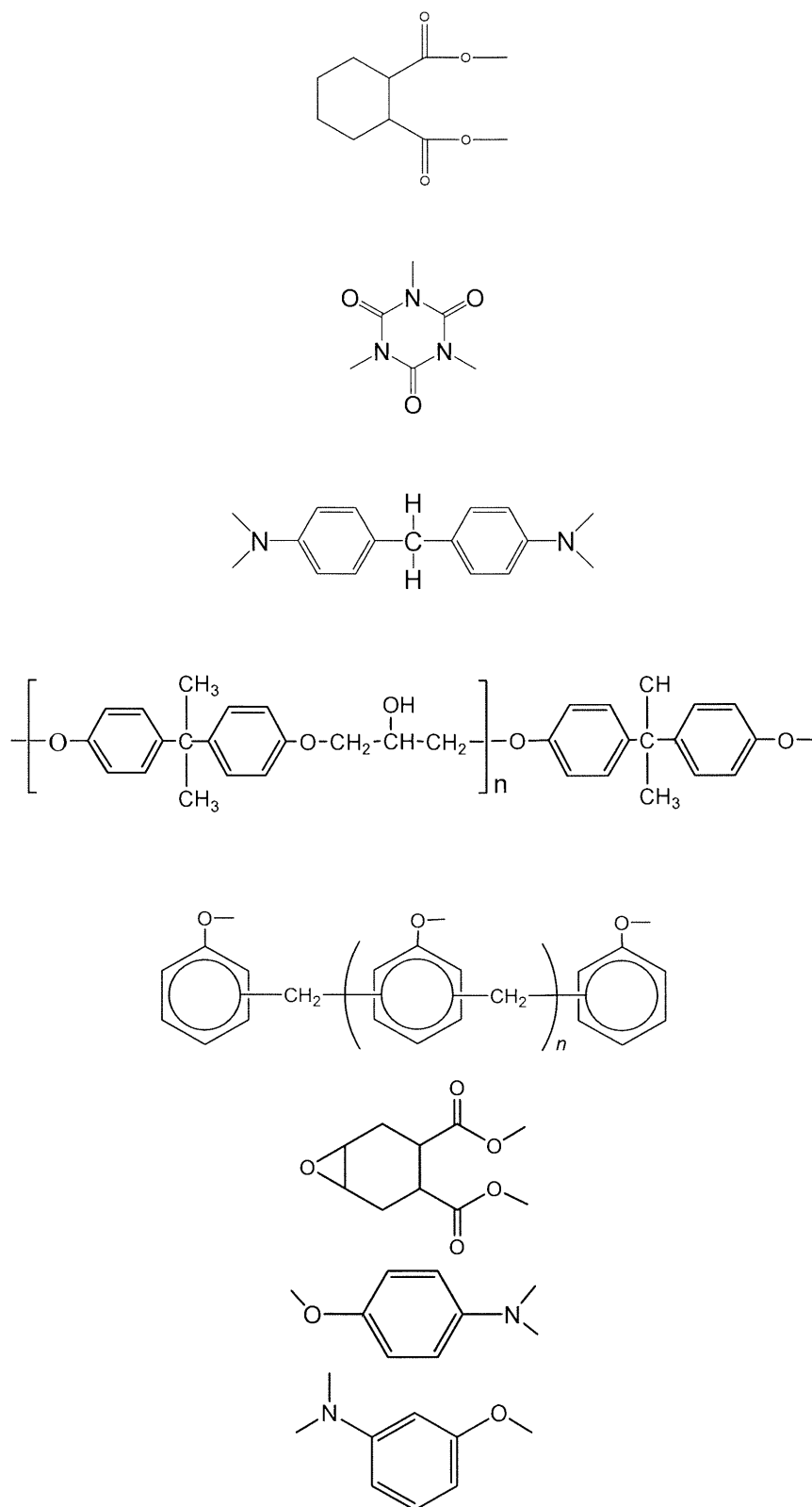


(II)

[ 式中、 $\text{R}$  は

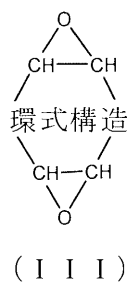


【化 1 4】

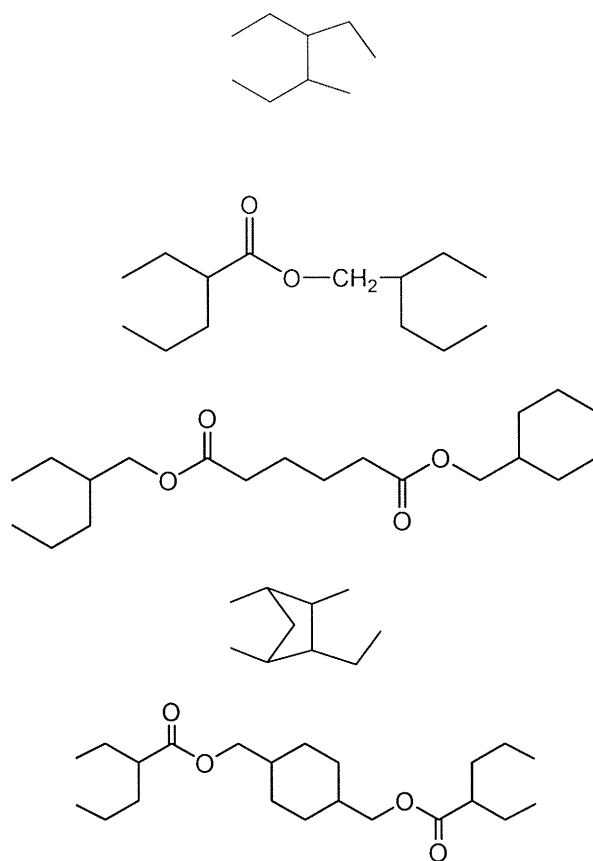


を含む群から選択される]、および一般構造 ( I I I ) :

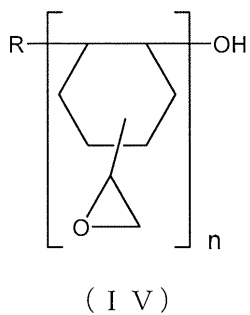
【化 1 5】



[ここで、環式構造は  
【化 1 6】



を含む群から選択される]、および一般構造 ( I V ) :  
【化 1 7】



[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  $T_g$  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 4  $\mu\text{m}$  より大きい、請求項 16 に記載のフィルム。

【請求項 22】

およそ 10  $\mu\text{m}$  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 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 4  $\mu\text{m}$  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 50  $\mu\text{m}$  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 の間でおおよそ 20 ppm / 未満である、請求項 16 に記載のフィルム。