(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118339218 A
(43)申请公布日 2024.07.12

(21)申请号 202280079249.9
(22)申请日 2022.11.28
(30)优先权数据
2021-194540 2021.11.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/043764 2022.11.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/100806 JA 2023.06.08
(71)申请人 株式会社钟化
地址 日本
(72)发明人 小川纮平 后裕之 片山敬介
石黑文康 高丽宽人
(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 韩平
(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
C08L 101/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

薄膜和其制造方法、以及图像显示装置

(57)摘要

本发明涉及一种包含聚酰亚胺和丙烯酸系树脂的薄膜，在薄膜面内，折射率最大的第一方向的折射率n_1和与第一方向正交的第二方向的折射率n_2满足$100\times(n_1-n_2)/n_2\geq1.0$。薄膜的总透光率优选为85%以上，雾度优选为10%以下，黄色度优选为5以下。该薄膜例如可通过将包含聚酰亚胺和丙烯酸系树脂的未拉伸薄膜沿至少一个方向拉伸而制造。

CN 118339218 A

1.一种薄膜,其包含聚酰亚胺与丙烯酸系树脂,

在薄膜面内,折射率最大的第一方向的折射率n_1和与所述第一方向正交的第二方向的折射率n_2满足$100\times(n_1-n_2)/n_2\geq1.0$,

所述薄膜的总透光率为85%以上,雾度为10%以下,黄色度为5以下。

2.根据权利要求1所述的薄膜,其中,玻璃化转变温度为110℃以上且低于250℃。

3.根据权利要求1所述的薄膜,其中,所述聚酰亚胺包含选自由含氟芳香族四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐组成的组中的1种以上四羧酸二酐作为四羧酸二酐成分,且包含选自由氟烷基取代联苯胺和脂环式二胺组成的组中的1种以上二胺作为二胺成分。

4.根据权利要求3所述的薄膜,其中,相对于所述聚酰亚胺的二胺成分总量,氟烷基取代联苯胺的量为25摩尔%以上。

5.根据权利要求4所述的薄膜,其中,所述氟烷基取代联苯胺为2,2'-双(三氟甲基)联苯胺。

6.根据权利要求3所述的薄膜,其中,相对于所述聚酰亚胺的四羧酸二酐成分总量,含氟芳香族四羧酸二酐与脂环式四羧酸二酐的量的总计为15摩尔%以上。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的薄膜,其中,所述丙烯酸系树脂中,相对于单体成分总量,甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的改性结构的量的总计为60重量%以上。

8.根据权利要求1~6中任一项所述的薄膜,其中,所述丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度为90℃以上。

9.根据权利要求1~6中任一项所述的薄膜,其以98:2~2:98的范围的重量比包含所述聚酰亚胺与所述丙烯酸系树脂。

10.根据权利要求1~6中任一项所述的薄膜,其中,所述第一方向的拉伸弹性模量和所述第二方向的拉伸弹性模量中的至少一者为4.0GPa以上。

11.根据权利要求1~6中任一项所述的薄膜,其为沿至少一个方向进行了拉伸的拉伸薄膜。

12.一种薄膜的制造方法,其中,将包含聚酰亚胺与丙烯酸系树脂的薄膜沿至少一个方向拉伸。

13.一种薄膜的制造方法,其为权利要求1所述的薄膜的制造方法,其中,将包含聚酰亚胺与丙烯酸系树脂的未拉伸薄膜沿至少一个方向拉伸。

14.根据权利要求12或13所述的薄膜的制造方法,其中,拉伸时的温度低于250℃。

15.根据权利要求12或13所述的薄膜的制造方法,其中,将在有机溶剂中溶解有聚酰亚胺和丙烯酸系树脂的树脂溶液涂布于支撑体上,并将所述有机溶剂去除,从而制作所述未拉伸薄膜。

16.一种图像显示装置,其在图像显示面板的辨识侧表面具备权利要求1~6中任一项所述的薄膜。

17.根据权利要求16所述的图像显示装置,其能够弯折。

薄膜和其制造方法、以及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种薄膜和其制造方法、以及具备该薄膜的图像显示装置。

背景技术

[0002] 液晶显示装置、有机EL(Electroluminescence,电致发光)显示装置、电子纸等显示装置、或太阳能电池、触控面板等电子设备中,要求薄型化或轻量化,进而要求柔性化。通过将这些设备使用的玻璃材料替换为薄膜材料,从而实现柔性化、薄型化、轻量化。现已开发出透明聚酰亚胺薄膜作为玻璃替代材料,用于显示器用基板或配置在显示器装置的最表面的覆盖薄膜(覆盖窗)等。

[0003] 为了应用于柔性显示器等能够弯折的用途,正在进行提高透明聚酰亚胺薄膜的耐弯曲性的研究。例如,专利文献1中记载了通过将聚酰亚胺薄膜进行拉伸而提高耐弯曲性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2019-6933号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 虽然聚酰亚胺的耐热性优异,但由于玻璃化转变温度较高,因此,为了对聚酰亚胺薄膜进行拉伸,需要加热至250℃以上的高温。若将聚酰亚胺加热至高温则容易着色黄色,有透明性降低的倾向,不易兼顾透明性与较高的机械强度。

[0009] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供一种透明性优异,且也可以适用于柔性显示器的具有优异机械强度的透明薄膜。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明涉及一种包含聚酰亚胺和丙烯酸系树脂,且具有面内的折射率各向异性的薄膜。在薄膜面内,折射率最大的第一方向的折射率n_1和与第一方向正交的第二方向的折射率n_2满足$100\times(n_1-n_2)/n_2\geq1.0$。

[0012] 薄膜的总透光率优选为85%以上,雾度优选为10%以下,黄色度优选为5以下。薄膜的玻璃化转变温度可以为110℃以上且低于250℃。薄膜中包含的聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的比率以重量比计可以为98:2~2:98的范围。

[0013] 在一个实施方式中,薄膜中包含的聚酰亚胺包含选自由含氟芳香族四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐组成的组中的1种以上四羧酸二酐作为四羧酸二酐成分,包含选自由氟烷基取代联苯胺和脂环式二胺组成的组中的1种以上二胺作为二胺成分。

[0014] 聚酰亚胺优选包含氟烷基取代联苯胺作为二胺成分。相对于聚酰亚胺的二胺成分总量,氟烷基取代联苯胺的量可以为25摩尔%以上。作为氟烷基取代联苯胺的例子,可列举2,2'-双(三氟甲基)联苯胺。

[0015] 相对于聚酰亚胺的四羧酸二酐成分总量。含氟芳香族四羧酸二酐与脂环式四羧酸

二酐的量可以为15摩尔%以上。

[0016] 在一个实施方式中,薄膜中包含的丙烯酸系树脂中,相对于单体成分总量,甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的改性结构的量的总计为60重量%以上。丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度可以为90℃以上。

[0017] 薄膜的第一方向的拉伸弹性模量和第二方向的拉伸弹性模量中的至少一者可以为4.0GPa以上。

[0018] 上述薄膜例如通过将包含聚酰亚胺和丙烯酸系树脂的薄膜(未拉伸薄膜)沿至少一个方向进行拉伸而得到。即,本发明的薄膜可以为沿至少一个方向进行了拉伸的拉伸薄膜。拉伸时的温度可以低于250℃。

[0019] 在一个实施方式中,将在有机溶剂中溶解有聚酰亚胺和丙烯酸系树脂的树脂溶液涂布于支撑体上,将上述有机溶剂去除,从而得到未拉伸薄膜。通过将此薄膜沿至少一个方向进行拉伸,从而得到具有折射率各向异性的拉伸薄膜。

[0020] 发明的效果

[0021] 上述薄膜透明性优异且耐弯曲性等机械强度较高,因此也可以适宜地用于柔性显示器的覆盖薄膜等。

附图说明

[0022] 图1为实施例和比较例的薄膜的平面和截面的透射型电子显微镜图像。

具体实施方式

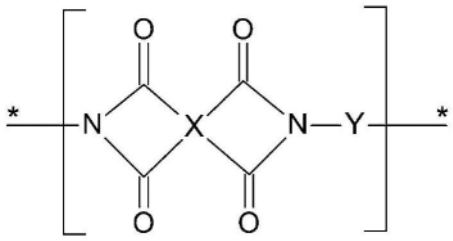
[0023] 本发明的一个实施方式的薄膜包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂,通过聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂相容,从而表现出透明性。本发明的透明薄膜在薄膜面内具有折射率各向异性,在薄膜面内折射率最大的第一方向的折射率n_1和与第一方向正交的方向即第二方向的折射率n_2的差(n_1-n_2)为n_2的1%以上。即,薄膜面内的折射率n_1、n_2满足$100\times(n_1-n_2)/n_2\geq1.0$。

[0024] 具有折射率各向异性的薄膜的制造方法没有特别限定。例如由包含表现出相容性的聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的树脂组合物(树脂混合物)制作薄膜,将此薄膜沿至少一个方向进行拉伸,从而赋予折射率各向异性。

[0025] [聚酰亚胺]

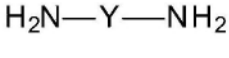
[0026] 作为与丙烯酸系树脂表现出相容性的聚酰亚胺,优选可溶于有机溶剂者。可溶于有机溶剂的聚酰亚胺优选以相对于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为1重量%以上的浓度溶解者。聚酰亚胺特别优选为除了对DMF等酰胺系溶剂可溶以外,也对非酰胺系溶剂可溶者。

[0027] 聚酰亚胺为具有通式(I)所示的结构单元的聚合物,通过使由四羧酸二酐(以下,有时记载为“酸二酐”)与二胺的加聚而得到的聚酰胺酸进行脱水环化来获得。即,聚酰亚胺为四羧酸二酐与二胺的缩聚物,具有源自酸二酐的结构(酸二酐成分)和源自二胺的结构(二胺成分)。

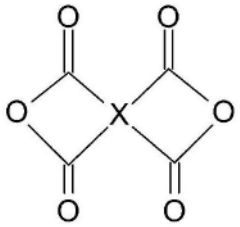
[0028] 

(I)

[0029] 通式(I)中,Y为2价有机基团,X为4价有机基团。Y为二胺残基,是从下述通式(II)所示的二胺中除去了两个氨基的有机基团。X为四羧酸二酐残基,是从下述通式(III)所示的四羧酸二酐中除去了两个羧酸酐基的有机基团。

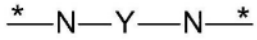
[0030] 

(II)

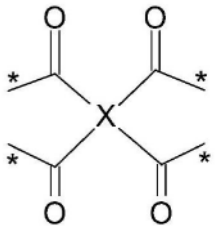


(III)

[0031] 换言之,聚酰亚胺包含下述通式(IIa)所示的结构单元和下述通式(IIIa)所示的结构单元,通过源自二胺的结构(IIa)与源自四羧酸二酐的结构(IIIa)形成酰亚胺键,从而具有通式(I)所示的结构单元。

[0032] 

(IIa)



(IIIa)

[0033] 需要说明的是,聚酰亚胺除了由酸二酐和二胺经由聚酰胺酸来合成的方法以外,也可以基于二异氰酸酯与酸二酐的脱碳酸的稠合等来合成,但无论在哪种合成方法中,获得的聚酰亚胺均具有源自从四羧酸二酐中除去了四个羧基的酸二酐的结构(四羧酸二酐残基)X、和源自从二胺中除去了两个氨基的二胺的结构(二胺残基)Y。因此,即使用于合成聚酰亚胺的起始原料并非酸二酐或二胺时,也会将聚酰亚胺中包含的相当于四羧酸二酐残基的结构表现为“酸二酐成分”,将相当于二胺残基的结构表现为“二胺成分”。

[0034] <二胺>

[0035] 聚酰亚胺的二胺成分没有特别限定,出于提高与丙烯酸系树脂的相容性的观点,聚酰亚胺优选包含氟烷基取代联苯胺和脂环式二胺中的至少一者作为二胺成分。

[0036] (氟烷基取代联苯胺)

[0037] 作为氟烷基取代联苯胺的例子,可列举: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’,3-三(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。

[0038] 氟烷基取代联苯胺中,出于兼顾聚酰亚胺的溶解性与透明性的观点,氟烷基取代联苯胺的氟烷基优选为全氟烷基。作为全氟烷基,优选三氟甲基。其中,出于聚酰亚胺在有机溶剂中的溶解性和与丙烯酸系树脂的相容性的观点,优选为在联苯的2位具有全氟烷基的全氟烷基取代联苯胺,特别优选2,2’-双(三氟甲基)联苯胺(以下记载为“TFMB”)。通过在联苯的2位和2’位具有三氟甲基,除三氟甲基的吸电子性导致的π电子密度降低以外,还由于三氟甲基的位阻,联苯的2个苯环之间的键扭转而π共轭的平面性下降,因此吸收端波长进行短波长偏移,可减少聚酰亚胺的着色。

[0039] 相对于二胺成分总量100摩尔%,氟烷基取代联苯胺的含量优选为25摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上,特别优选为50摩尔%以上,也可以为60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、85摩尔%以上或90摩尔%以上。通过使氟烷基取代联苯胺的含量较大,在抑制薄膜的着色的同时,有铅笔硬度或弹性模量等机械强度变高的倾向。

[0040] (脂环式二胺)

[0041] 作为具有脂环式结构的二胺,可列举:异佛尔酮二胺、1,2-环己二胺、1,3-环己二胺、1,4-环己二胺、1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(氨基甲基)降冰片烯、4,4’-亚甲基双(环己胺)、双(4-氨基环己基)甲烷、4,4’-亚甲基双(2-甲基环己胺)、金刚烷-1,3-二胺、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、1,1-双(4-氨基苯基)环己烷等。

[0042] 聚酰亚胺也可以包含氟烷基取代联苯胺以外的二胺作为二胺成分。作为表现出与丙烯酸系树脂的相容性的聚酰亚胺中的二胺成分,除氟烷基取代联苯胺和脂环式二胺以外,可列举:具有芴骨架的二胺、具有砜基的二胺、含氟二胺。

[0043] (具有芴骨架的二胺)

[0044] 作为具有芴骨架的二胺的例子,可列举9,9-双(4-氨基苯基)芴。

[0045] (具有砜基的二胺)

[0046] 作为具有砜基的二胺,可列举: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、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、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]二苯基砜等。这些之中,优选3,3’-二氨基二苯基砜(3,3’-DDS)、4,4’-二氨基二苯基砜(4,4’-DDS)等二氨基二苯基砜。

[0047] 例如,通过除了氟烷基取代联苯胺以外,还使用二氨基二苯基砜作为二胺,有时聚酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性、透明性提高。另一方面,若二氨基二苯基砜的比率较大,则

有时与丙烯酸系树脂的相容性降低。相对于二胺总量100摩尔%,二氨基二苯基砜的含量可以为1～40摩尔%、3～30摩尔%或5～25摩尔%。

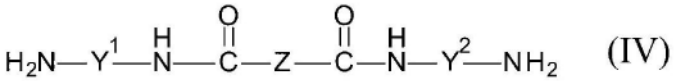
[0048] (含氟二胺)

[0049] 作为含氟二胺,优选具有氟烷基者。作为具有氟烷基的二胺(上述氟烷基取代联苯胺以外者),可列举: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)苯等具有键合有氟烷基的芳香环的二胺;2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等具有未直接键合于芳香环的氟烷基的二胺。

[0050] 作为上述以外的含氟二胺,可列举: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、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、2,2'-二甲基联苯胺等。

[0051] (具有酰胺键的二胺)

[0052] 作为聚酰亚胺的二胺成分,可使用具有酰胺键的二胺。例如,在二羧酸的两端的羧基上键合二胺而生成的酰胺由通式(IV)所示。

[0053] 

(IV)

[0054] 通式(IV)中,Y^1和Y^2为二胺残基,Z为二羧酸残基。通式(IV)中示出了1个二羧酸与2个二胺缩合而成的结构,但可以是2个二羧酸与3个二胺缩合,也可以是3个以上的二羧酸与4个以上的二胺缩合。

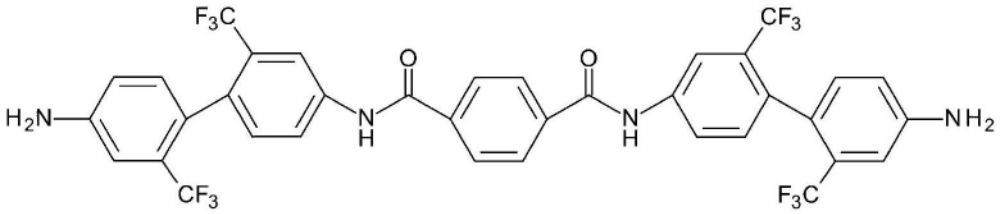
[0055] 对于包含通式(IV)所示的具有酰胺结构的二胺作为二胺成分的聚酰亚胺,除了包含酰亚胺键以外还包含酰胺键,因此有时被称为"聚酰胺酰亚胺"。在聚酰胺酰亚胺的制备中,可预先准备具有酰胺键的二胺,将其用作二胺,也可以除了二胺和四羧酸二酐以外还使用二羧酸或其衍生物作为单体成分,在聚合时使二胺与二羧酸(衍生物)反应而生成酰胺键。

[0056] 作为二羧酸,可列举:己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-氧双苯甲酸、联苯-4,4'-二羧酸、2-氟对苯二甲酸等芳香族二羧酸;1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、环己烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸等脂环式二羧酸;2,5-噻吩二羧酸、2,5-呋喃二羧酸等杂环式二羧酸。在包含二胺与二羧酸的缩合结构的化合物的制备中,也可以使用二羧酸酰氯或二羧酸酐等二羧酸衍生物来代替二羧酸。

[0057] 通式(IV)所示的包含酰胺结构的二胺由1个二羧酸(衍生物)与2个二胺构成,但在二胺的摩尔比的计算中,将通式(IV)所示的化合物作为1个二胺计算。例如,氟烷基取代联

苯胺的氨基与二羧酸的两端各自的羧基缩合而形成酰胺键的化合物包含2个氟烷基取代联苯胺,但在摩尔比的计算中,将该化合物作为1个二胺(氟烷基取代联苯胺)计算。

[0058] 作为包含氟烷基取代联苯胺与二羧酸的缩合结构的二胺的具体例,可列举TFMB与二羧酸的缩合物。作为二羧酸,特别优选为对苯二甲酸和/或间苯二甲酸。例如,在对苯二甲酸的两端缩合有TFMB的二胺具有下述式(4)的结构。

[0059]  (4)

[0060] (其他二胺)

[0061] 作为上述以外的二胺的例子,可列举:对苯二胺、间苯二胺、邻苯二胺、对二甲苯二胺、间二甲苯二胺、邻二甲苯二胺、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯硫醚、3,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯硫醚、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'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯甲烷、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]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、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'-螺二茚满、6,6'-双(4-氨基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茚满等芳香族二胺。

[0062] 作为二胺,也可以使用双(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-氨基丙氧基)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、1,3-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)聚二甲基硅氧烷等链状二胺。

[0063] <酸二酐>

[0064] 聚酰亚胺的酸二酐成分没有特别限定,出于提高与丙烯酸系树脂的相容性的观点,聚酰亚胺优选包含含氟芳香族四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐中中的至少一者作为酸二酐成分。

[0065] (含氟芳香族四羧酸二酐)

[0066] 作为含氟芳香族四羧酸二酐,可列举:4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐、1,4-二氟均苯四甲酸二酐、1,4-双(三氟甲基)均苯四甲酸二酐、4-三氟甲基均苯四甲酸二酐、3,6-二[3',5'-双(三氟甲基)苯基]均苯四甲酸二酐、1-(3',5'-双(三氟甲基)苯基)均苯四甲酸二酐等。其中,出于兼顾聚酰亚胺的透明性与机械强度的观点,特别优选为4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)。

[0067] (脂环式四羧酸二酐)

[0068] 脂环式四羧酸二酐具有至少1个脂环结构即可,也可以在1分子中具有脂环和芳香环这两者。脂环可以为多环,也可以具有螺环结构。

[0069] 作为脂环式四羧酸二酐,可列举:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,3-二甲基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、内消旋-丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1,1'-双环己烷-3,3',4,4'四羧酸-3,4:3',4'-二酐、降冰片烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、2,2'-双降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐、3-(羧甲基)-1,2,4-环戊烷三羧酸1,4:2,3-二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、4-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐、环己烷-1,4-二基双(亚甲基)双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-羧酸)酯、5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、5,5'-[环己叉基双(4,1-亚苯基氧)]双-1,3-异苯并呋喃二酮、5-异苯并呋喃羧酸,1,3-二氢-1,3-二氧代-,5,5'-[1,4-环己烷二基双(亚甲基)]酯、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、3,5,6-三羧基降冰片烷-2-乙酸2,3:5,6-二酐、十氢-1,4,5,8-二甲桥萘-2,3,6,7-四羧酸二酐、三环[6.4.0.0(2,7)]十二烷-1,8:2,7-四羧酸二酐、八氢-1H,3H,8H,10H-亚联苯基[4a,4b-c:8a,8b-c']二呋喃-1,3,8,10-四酮、乙二醇双(氢化偏苯三甲酸酐)酯、十氢[2]苯并哌喃并[6,5,4,-def][2]苯并哌喃-1,3,6,8-四酮等。

[0070] 出于聚酰亚胺的透明性和与丙烯酸系树脂的相容性的观点,脂环式四羧酸二酐优选不包含芳香环且在脂环键合有酸酐基者。出于聚酰亚胺的透明性和机械强度的观点,脂环式四羧酸二酐中优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐(CPDA)、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(H-PMDA)或1,1'-双环己烷-3,3',4,4'四羧酸-3,4:3',4'-二酐(H-BPDA),特别优选为CBDA。

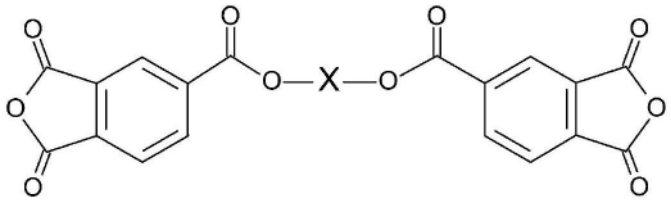
[0071] (其他酸二酐)

[0072] 聚酰亚胺也可以包含含氟芳香族酸二酐和脂环式酸二酐以外的酸二酐作为酸二酐成分。通过聚酰亚胺除了含氟芳香族酸二酐和/或脂环式酸二酐以外,还包含不含氟的芳香族四羧酸二酐作为酸二酐成分,从而有时聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容性提高,并且薄膜的机械强度提高。

[0073] 作为不含氟的芳香族四羧酸二酐,可列举:均苯四甲酸二酐和苯偏四甲酸二酐等在1个苯环上键合有2个酸酐基的酸二酐;2,3,6,7-萘四羧酸2,3:6,7-二酐、萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、联三苯基四羧酸二酐等在1个稠合多环上键合有2个酸酐基的酸二酐;双(偏苯三甲酸酐)酯、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧二邻苯二甲酸酐、3,4'-氧二邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、4,4'-(4,4'-异丙叉基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐、5,5'-二甲基亚甲基双(邻苯二甲酸酐)、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐、11,11-二甲基-1H-二呋喃并[3,4-b:3',4'-i]呫吨-1,3,7,9(11H)-四酮、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、4-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸二酐、乙二醇双(偏苯三甲酸酐)、N,N'-(9H-芴-9-叉基二-4,1-亚苯基)双[1,3-二氢-1,3-二氧代-5-异苯并呋喃甲酰胺]、N,N'-[[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙叉基]双(6-羟基-3,1-亚苯基)]双[1,3-二氢-1,3-二氧代-5-异苯并呋喃甲酰胺]、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四羧酸二酐等在不同芳香环上键合有酸酐基的酸二酐。

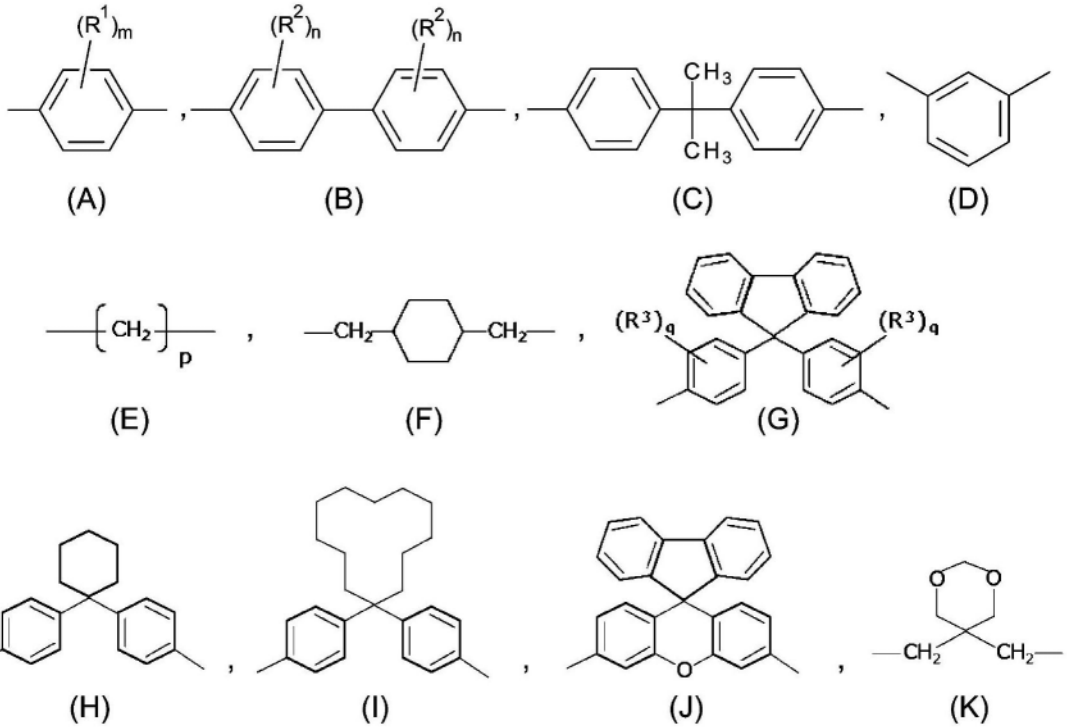
[0074] 这些之中,出于聚酰亚胺的透明性和溶解性、以及与丙烯酸系树脂的相容性的观点,作为不含氟的四羧酸二酐,优选为均苯四甲酸二酐(PMDA)、苯偏四甲酸二酐(MPDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-氧二邻苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、4'-(4,4'-异丙叉基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐(BPADA)、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐(BPAF)、双(偏苯三甲酸酐)酯。

[0075] 双(偏苯三甲酸酐)酯由下述通式(1)表示。

[0076] 

(1)

[0077] 通式(1)中的X为任意的2价有机基团,在X的两端,羧基与X的碳原子键合。键合于羧基的碳原子也可以形成环结构。作为2价有机基团X的具体例,可列举下述(A)~(K)。

[0078] 

[0079] 式(A)中的R^1为碳原子数1～20的烷基,m为0～4的整数。式(A)所示的基团为从可以在苯环上具有取代基的氢醌衍生物中除去2个羟基而成的基团。作为在苯环上具有取代基的氢醌,可列举:叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌等。通式(1)中,X为(A),m＝0(即,在苯环上不具有取代基)时,双(偏苯三甲酸酐)酯为对亚苯基双(偏苯三酸酐)酯(简称:TAHQ)。

[0080] 式(B)中的R^2为碳原子数1～20的烷基,n为0～4的整数。式(B)所示的基团为从可以在苯环上具有取代基的联苯酚中除去2个羟基而成的基团。作为在苯环上具有取代基的联苯酚衍生物,可列举:2,2'-二甲基联苯-4,4'-二醇、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二醇、3,3',5,5'-四甲基联苯-4,4'-二醇、2,2',3,3',5,5'-六甲基联苯-4,4'-二醇等。

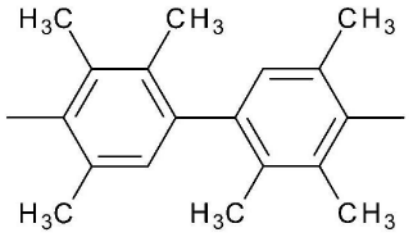
[0081] 式(C)所示的基团为从4,4'-异丙叉基二苯酚(双酚A)中除去2个羟基而成的基团。式(D)所示的基团为从间苯二酚中除去2个羟基而成的基团。

[0082] 式(E)中的p为1～10的整数。式(E)所示的基团为从碳数1～10的直链二醇中除去2个羟基而成的基团。作为碳数1～10的直链二醇,可列举乙二醇、1,4-丁二醇等。

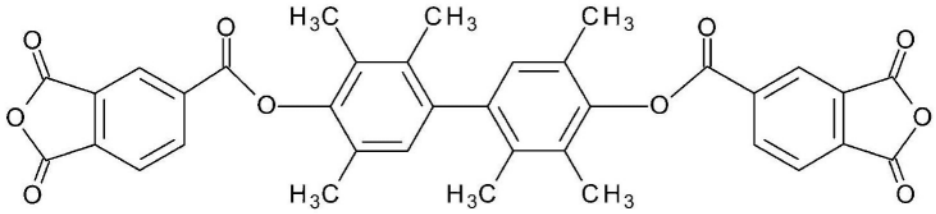
[0083] 式(F)所示的基团为从1,4-环已烷二甲醇中除去2个羟基而成的基团。

[0084] 式(G)中的R^3为碳原子数1～20的烷基,q为0～4的整数。式(G)所示的基团为从可以在具有酚性羟基的苯环上具有取代基的双酚芴中除去2个羟基而成的基团。作为在具有酚性羟基的苯环上具有取代基的双酚芴衍生物,可列举双甲酚芴等。

[0085] 双(偏苯三甲酸酐)酯优选为芳香族酯。作为X,在上述(A)～(K)中优选为(A)(B)(C)(D)(G)(H)(I)。其中,优选为(A)～(D),特别优选为具有(B)的联苯骨架的基团。在X为通式(B)所示的基团时,出于聚酰亚胺在有机溶剂中的溶解性的观点,X优选为下述式(B1)所表示的2,2',3,3',5,5'-六甲基联苯-4,4'-二基。

[0086]  (B1)

[0087] 通式(1)中X为式(B1)所示的基团的酸二酐是下述式(3)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(简称:TAHMBP)。

[0088]  (3)

[0089] 作为上述以外的四羧酸二酐的例子,可列举乙烯四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐等。

[0090] 出于提高聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容性的观点,相对于酸二酐成分总量100摩尔%,含氟芳香族四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐的含量的总计优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为25摩尔%以上,也可以为30摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上或90摩尔%以上。

[0091] 作为酸二酐成分,包含含氟芳香族四羧酸二酐且不包含脂环式四羧酸二酐时,相对于酸二酐成分总量100摩尔%,含氟芳香族四羧酸二酐的含量优选为30摩尔%以上,更优选为35摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上,也可以为50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上或90摩尔%以上。酸二酐成分的总量也可以为含氟芳香族四羧酸二酐。

[0092] 作为酸二酐成分,包含脂环式四羧酸二酐且不包含含氟芳香族四羧酸二酐时,相对于酸二酐成分总量100摩尔%,脂环式四羧酸二酐的含量优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,也可以为25摩尔%以上或30摩尔%以上。

[0093] 包含含氟芳香族四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐作为酸二酐成分时,相对于酸二酐成分总量100摩尔%,含氟芳香族四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐的含量的总计优选为20摩尔%以上,更优选为25摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,也可以为35摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上或90摩尔%以上。

[0094] 无论是否包含含氟芳香族四羧酸二酐作为酸二酐成分,出于确保聚酰亚胺树脂在有机溶剂中的溶解性的观点,相对于酸二酐成分总量100摩尔%,脂环式四羧酸二酐的含量优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为65摩尔%以下,也可以为60摩尔%以下、55摩尔%以下或50摩尔%以下。为了在低沸点的非酰胺系溶剂(例如,二氯甲烷等卤素系溶剂)中也使丙烯酸系树脂与聚酰亚胺树脂相容,相对于聚酰亚胺的酸二酐成分总量,脂环式四羧酸二酐的含量优选为45摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下,也可以为35摩尔%以下。

[0095] 包含脂环式四羧酸二酐作为酸二酐成分时,为了在有机溶剂中使聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂相容,聚酰亚胺优选除脂环式四羧酸二酐以外,还包含含氟芳香族四羧酸二

酐和/或不含氟的芳香族四羧酸二酐作为酸二酐成分。如上所述,作为脂环式四羧酸二酐,优选CBDA,作为含氟芳香族四羧酸二酐,优选6FDA,作为不含氟的芳香族四羧酸二酐,优选PMDA、MPDA、BPDA、ODPA、BTDA、BPADA、BPAF、双(偏苯三甲酸酐)酯。作为双(偏苯三甲酸酐)酯,优选TAHQ和TAHMBP,特别优选TAHMBP。

[0096] 包含含氟芳香族四羧酸二酐作为酸二酐成分时,即便酸二酐的总量为含氟芳香族四羧酸二酐,在有机溶剂中聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂也可以相容。为了在低沸点的非酰胺系溶剂(例如,二氯甲烷等卤素系溶剂)中也使丙烯酸系树脂与聚酰亚胺树脂相容,相对于聚酰亚胺的酸二酐成分总量,含氟四羧酸二酐的含量优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,也可以为80摩尔%以下、70摩尔%以下、65摩尔%以下或60摩尔%以下。

[0097] 作为酸二酐成分,包含含氟芳香族四羧酸二酐而不包含脂环式四羧酸二酐时,为了在低沸点的非酰胺系溶剂中使丙烯酸系树脂与聚酰亚胺树脂相容,相对于酸二酐成分总量100摩尔%,含氟芳香族四羧酸二酐的含量优选为30~90摩尔%,更优选为35~80摩尔%,进一步优选为40~75摩尔%。出于相同的观点,相对于酸二酐成分总量100摩尔%,不含氟的芳香族四羧酸二酐的含量优选为10~70摩尔%,更优选为20~65摩尔%,进一步优选为25~60摩尔%。如上所述,作为含氟芳香族四羧酸二酐,优选6FDA,作为不含氟的芳香族四羧酸二酐,优选PMDA、MPDA、BPDA、ODPA、BTDA、BPADA、BPAF、双(偏苯三甲酸酐)酯。作为双(偏苯三甲酸酐)酯,优选TAHQ和TAHMBP,特别优选TAHMBP。

[0098] <聚酰亚胺的制备>

[0099] 通过酸二酐与二胺的反应而获得作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸,通过聚酰胺酸的脱水环化(酰亚胺化)而获得聚酰亚胺。如上所述,通过调整聚酰亚胺的组成、即酸二酐和二胺的种类及比率,从而聚酰亚胺具有透明性及在有机溶剂中的溶解性,并表现出与丙烯酸系树脂的相容性。

[0100] 聚酰胺酸的制备方法没有特别限定,可应用公知的各种方法。例如,使酸二酐和二胺以大致等摩尔量(95:100~105:100的摩尔比)溶解于有机溶剂中并加以搅拌,从而获得聚酰胺酸溶液。聚酰胺酸溶液的浓度通常为5~35重量%,优选为10~30重量%。在该此范围的浓度时,通过聚合而获得的聚酰胺酸具有适宜的分子量,并且聚酰胺酸溶液具有适宜的粘度。

[0101] 在聚酰胺酸的聚合时,为了抑制酸二酐的开环,优选在二胺中加入酸二酐的方法。在添加多种二胺或多种酸二酐时,可一次添加,也可以分成多次添加。通过调整单体的添加顺序,也可以控制聚酰亚胺的各物性。

[0102] 聚酰胺酸的聚合中使用的有机溶剂只要是不与二胺和酸二酐反应,且能够使聚酰胺酸溶解的溶剂,就没有特别限定。作为有机溶剂,可列举: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、四甲基砜等亚砜或砜系溶剂、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二乙基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、γ-丁内酯、六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂、氯仿、二氯甲烷等卤化烷基系溶剂、苯、甲苯等芳香族烃系溶剂、四氢呋喃、1,3-二氧戊环、1,4-二噁烷、二甲醚、二乙醚、对甲酚甲基醚等醚系溶剂。通常单独使用这些溶剂或根据需要适当组合使用2种以上。出于聚酰胺酸的溶解性和聚合反应性的观点,可优选使用DMAc、DMF、NMP等。

[0103] 通过聚酰胺酸的脱水环化而获得聚酰亚胺。作为由聚酰胺酸溶液制备聚酰亚胺的

方法,可列举在聚酰胺酸溶液中添加脱水剂、酰亚胺化催化剂等,在溶液中进行酰亚胺化的方法。为了促进酰亚胺化的进行,可对聚酰胺酸溶液进行加热。将包含通过聚酰胺酸的酰亚胺化生成的聚酰亚胺的溶液与不良溶剂混合,从而使聚酰亚胺树脂以固体物的形式析出。通过将聚酰亚胺树脂以固体物的形式分离,从而可利用不良溶剂将合成聚酰胺酸时所产生的杂质、或残存脱水剂和酰亚胺化催化剂等清洗、去除,可防止聚酰亚胺的着色或黄色度上升等。另外,通过将聚酰亚胺树脂以固体物的形式分离,从而在制备用于制作薄膜的溶液时,可应用低沸点溶剂等适合薄膜化的溶剂。

[0104] 聚酰亚胺的分子量(利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚环氧乙烷换算的重均分子量)优选为10,000～300,000,更优选为20,000～250,000,进一步优选为40,000～200,000。分子量过小时,有时薄膜的强度不足。分子量过大时,有时与丙烯酸系树脂的相容性差。

[0105] 聚酰亚胺树脂优选可溶于酮系溶剂或卤化烷基系溶剂等非酰胺系溶剂者。聚酰亚胺树脂对溶剂表现出溶解性是指以5重量%以上的浓度溶解。在一个实施方式中,聚酰亚胺树脂表现出对二氯甲烷的溶解性。二氯甲烷沸点低,制作薄膜时的残存溶剂的去除较为容易,因此通过使用可溶于二氯甲烷的聚酰亚胺树脂,可期待薄膜的生产率提高。

[0106] 出于树脂组合物和薄膜的热稳定性及光稳定性的观点,聚酰亚胺优选反应性较低。聚酰亚胺的酸值优选为0.4mmol/g以下,更优选为0.3mmol/g以下,进一步优选为0.2mmol/g以下。聚酰亚胺的酸值也可以为0.1mmol/g以下、0.05mmol/g以下或0.03mmol/g以下。出于使酸值变小的观点,聚酰亚胺优选酰亚胺化率较高。通过使酸值较小,可提高聚酰亚胺的稳定性,并且有与丙烯酸系树脂的相容性提高的倾向。

[0107] [丙烯酸系树脂]

[0108] 作为丙烯酸系树脂,可列举:聚甲基丙烯酸甲酯等聚(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物等。丙烯酸系树脂可为通过改性而导入有戊二酰亚胺结构单元或内酯环结构单元者。聚合物的立构规整性没有特别限定,可为全同立构、间规立构、无规立构中的任意者。

[0109] 出于透明性和与聚酰亚胺的相容性、以及薄膜的机械强度的观点,丙烯酸系树脂优选为以甲基丙烯酸甲酯为主要结构单元者。丙烯酸系树脂中甲基丙烯酸甲酯相对于单体成分总量的量优选为60重量%以上,也可以为70重量%以上、80重量%以上、85重量%以上、90重量%以上或95重量%以上。丙烯酸系树脂可为甲基丙烯酸甲酯的均聚物。

[0110] 如上所述,丙烯酸系树脂可为导入有戊二酰亚胺结构或内酯环结构者。这样的改性聚合物优选为在甲基丙烯酸甲酯的含量为上述范围内的丙烯酸系聚合物中导入有戊二酰亚胺结构或内酯环结构者。即,通过导入戊二酰亚胺结构或内酯环结构而改性的丙烯酸系树脂中,甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的改性结构的量的总计优选为60重量%以上,也可以为70重量%以上、80重量%以上、85重量%以上、90重量%以上或95重量%以上。改性聚合物也可以为在甲基丙烯酸甲酯的均聚物中导入有戊二酰亚胺结构或内酯环结构者。

[0111] 通过在甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系聚合物中导入戊二酰亚胺结构或内酯环结构,有丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度提升的倾向。另外,经戊二酰亚胺改性的丙烯酸系树脂

由于包含酰亚胺结构,因此与聚酰亚胺的相容性有时提升。

[0112] 对于具有戊二酰亚胺结构的丙烯酸系树脂,例如如日本特开2010-261025号公报记载的那样,通过将聚甲基丙烯酸甲酯树脂加热熔融,用酰亚胺化剂进行处理而获得。丙烯酸系聚合物具有戊二酰亚胺结构时,戊二酰亚胺含量可为3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上或50重量%以上。

[0113] 戊二酰亚胺含量通过如下方式算出:根据丙烯酸系树脂的^{1}H-NMR光谱求出戊二酰亚胺结构的导入率(酰亚胺化率),对酰亚胺化率进行重量换算。例如,导入有戊二酰亚胺结构的甲基丙烯酸甲酯中,根据源自甲基丙烯酸甲酯的O-CH_3质子的峰(3.5~3.8ppm附近)的面积A、和源自戊二酰亚胺的N-CH_3质子的峰(3.0~3.3ppm附近)的面积B,求出酰亚胺化率Im=B/(A+B)。

[0114] 出于薄膜的耐热性的观点,丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度优选为90℃以上,更优选为100℃以上,进一步优选为110℃以上,也可以为115℃以上或120℃以上。

[0115] 出于在有机溶剂中的溶解性、与上述聚酰亚胺的相容性和薄膜强度的观点,丙烯酸系树脂的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为5,000~500,000,更优选为10,000~300,000,进一步优选为15,000~200,000。

[0116] 出于树脂组合物和薄膜的热稳定性和光稳定性的观点,丙烯酸系树脂优选烯属不饱和基团、羧基等反应性官能团的含量较少。丙烯酸系树脂的碘值优选为10.16g/100g(0.4mmol/g)以下,更优选为7.62g/100g(0.3mmol/g)以下,进一步优选为5.08g/100g(0.2mmol/g)以下。丙烯酸系树脂的碘值也可以为2.54g/100g(0.1mmol/g)以下或1.27g/100g(0.05mmol/g)以下。丙烯酸系树脂的酸值优选为0.4mmol/g以下,更优选为0.3mmol/g以下,进一步优选为0.2mmol/g以下。丙烯酸系树脂的酸值也可以为0.1mmol/g以下、0.05mmol/g以下或0.03mmol/g以下。通过使酸值较小,有提高丙烯酸系树脂的稳定性、且提升与聚酰亚胺的相容性的倾向。

[0117] [树脂组合物]

[0118] 通过将上述聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂混合,可获得包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的树脂组合物。上述聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂能够以任意比率表现出相容性,因此树脂组合物中的聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的比率没有特别限定。聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的混合比(重量比)可以为98:2~2:98、95:5~10:90、或90:10~15:85。聚酰亚胺树脂的比率越高,薄膜的弹性模量和铅笔硬度越高,机械强度优异,并且有拉伸产生的拉伸弹性模量和耐弯曲性的提高变得显著的倾向。丙烯酸系树脂的比率越高,薄膜的着色越少且透明性越高,并且有玻璃化转变温度变低,薄膜的拉伸等加工性提高的倾向。

[0119] 为了充分发挥聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的混合带来的透明性和加工性提高的效果,相对于聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的总计,丙烯酸系树脂的比率优选为10重量%以上,也可以为15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、45重量%以上、50重量%以上、60重量%以上或70重量%以上。另一方面,出于获得机械强度优异的薄膜的观点,相对于聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的总计,聚酰亚胺树脂的比率优选为10重量%以上,更优选为20重量%以上,进一步优选为30重量%以上,也可以为40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、65重量%以上、70重量%以上、75重量%以上或80重量%以上。

[0120] 聚酰亚胺是具有特殊的分子结构的聚合物,一般而言,对有机溶剂的溶解性较低,与其他聚合物不表现出相容性,但如上所述,包含特定的二胺成分和酸二酐成分的聚酰亚胺对有机溶剂表现出较高的溶解性,并表现出与丙烯酸系树脂的相容性。

[0121] 包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的树脂组合物优选在差示扫描量热测定(DSC)和/或动态粘弹性测定(DMA)中具有单一的玻璃化转变温度。树脂组合物具有单一的玻璃化转变温度时,可视为聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂完全相容。包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的薄膜也优选具有单一的玻璃化转变温度。

[0122] 出于耐热性的观点,树脂组合物和薄膜的玻璃化转变温度优选为110℃以上,也可以为115℃以上、120℃以上、125℃以上、130℃以上、135℃以上、140℃以上、145℃以上或150℃以上。另一方面,出于拉伸等加工性的观点,树脂组合物和薄膜的玻璃化转变温度优选低于250℃,也可以为240℃以下、230℃以下、220℃以下或210℃以下。

[0123] 树脂组合物可以仅混合了以固体成分形式析出的聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂,也可以混炼了聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂。另外,也可以在将聚酰亚胺溶液与不良溶剂混合而使聚酰亚胺树脂析出时,在溶液中混合丙烯酸系树脂,使混合了聚酰亚胺与丙烯酸系树脂的树脂组合物以固体物(粉末)形式析出。

[0124] 树脂组合物也可以为包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的混合溶液。树脂的混合方法没有特别限定,可以以固体状态进行混合,也可以在液体中进行混合而制成混合溶液。可分开制备聚酰亚胺溶液和丙烯酸系树脂溶液,将两者混合来制备聚酰亚胺与丙烯酸系树脂的混合溶液。

[0125] 作为包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的溶液的溶剂,没有特别限定,只要为对聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂双方表现出溶解性者即可。作为溶剂的例子,可列举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂;四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚系溶剂;丙酮、甲乙酮、甲丙酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、二乙基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮系溶剂;氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、氯苯、二氯苯、二氯甲烷等卤代烷基系溶剂。

[0126] 出于聚酰亚胺树脂的溶解性、和溶液中聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容性的观点,优选酰胺系溶剂。另一方面,出于制作薄膜时的溶剂去除性的观点,优选低沸点的非酰胺系溶剂,出于对聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂双方的溶解性优异且沸点较低、容易去除制作薄膜时的残存溶剂的方面,优选酮系溶剂和卤代烷基系溶剂。

[0127] 基于薄膜的加工性提升或各种功能的赋予等目的,可在树脂组合物(溶液)中配混有机或无机低分子化合物、高分子化合物(例如环氧树脂)等。树脂组合物可包含阻燃剂、紫外线吸收剂、交联剂、染料、颜料、表面活性剂、流平剂、增塑剂、微粒、敏化剂等。微粒包括聚苯乙烯、聚四氟乙烯等有机微粒、胶体二氧化硅、碳、层状硅酸盐等无机微粒等,可为多孔质或中空结构。纤维增强材料包括碳纤维、玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维等。

[0128] [薄膜]

[0129] <制膜>

[0130] 包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的薄膜可通过熔融法、溶液法等公知的方法制造。如上所述,聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂可提前混合,也可以在薄膜化时混合。也可以使用混炼聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂而复合化者。

[0131] 包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的树脂组合物与聚酰亚胺单独的情况相比,有熔融粘度较小的倾向,熔融挤出成形等的成形性优异。另外,包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的树脂组合物的溶液与同一固体成分浓度的聚酰亚胺树脂单独的溶液相比,有溶液粘度较低的倾向。因此,溶液的输送等操作性优异,并且涂布性较高,有利于减少薄膜的厚度不均等。

[0132] 如上所述,薄膜的成形方法可为熔融法和溶液法的任一种,出于制作透明性和均匀性优异的薄膜的观点,优选溶液法。溶液法中,通过将上述包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的溶液涂布于支撑体上,将溶剂干燥去除,从而能够获得薄膜。

[0133] 作为将树脂溶液涂布于支撑体上的方法,可应用使用棒涂机或逗点涂布机等的公知方法。可使用玻璃基板、SUS等金属基板、金属滚筒、金属带、塑料薄膜等作为支撑体。出于提升生产率的观点,优选使用金属滚筒、金属带等环形支撑体、或长条塑料薄膜等作为支撑体,通过辊对辊式来制造薄膜。在使用塑料薄膜作为支撑体时,可适当选择不溶解于制膜掺杂的溶剂中的材料。

[0134] 干燥溶剂时优选进行加热。加热温度没有特别限制,只要为可去除溶剂,且可抑制所得的薄膜着色的温度即可,以室温~250℃左右适当设定,优选为50℃~220℃。加热温度可阶段性地上升。为了提高溶剂的去除效率,可在进行一定程度的干燥后,将树脂膜从支撑体上剥离并干燥。为了促进溶剂的去除,可在减压下进行加热。

[0135] <拉伸>

[0136] 刚制膜后(溶液法时,为溶剂干燥后)的薄膜为未拉伸薄膜,一般而言不具有折射率各向异性。通过将薄膜沿至少一个方向进行拉伸,薄膜面内的折射率各向异性变大,并且有薄膜的机械强度提高的倾向。

[0137] 一般而言,包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的薄膜有拉伸方向的折射率变大的倾向。在聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容体系中,薄膜的拉伸方向的拉伸弹性模量变大,提高拉伸倍率时拉伸弹性模量的上升显著。另外,通过薄膜的拉伸,有拉伸方向的耐弯曲性(将与拉伸方向正交的方向作为弯曲轴时的耐弯曲性)提高的倾向。

[0138] 在与拉伸方向正交的方向上,与拉伸前(未拉伸薄膜)相比有拉伸弹性模量变小的倾向,但与拉伸方向的拉伸弹性模量的上升相比,在正交方向上的拉伸弹性模量的下降很少。另外,在聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容体系中,通过将薄膜进行拉伸,不仅拉伸方向的耐弯曲性提高,还有与拉伸方向正交的方向的耐弯曲性也提高的倾向。

[0139] 薄膜的拉伸条件没有特别限定,可采用在周速不同的一对夹辊间将薄膜向搬送方向进行拉伸的方法(自由端单轴拉伸);用销或夹具固定薄膜的宽度方向的两端,向宽度方向进行拉伸的方法(固定端单轴拉伸)等。

[0140] 拉伸时的加热温度没有特别限定,例如,在薄膜的玻璃化转变温度±40℃左右的范围内设定即可。有拉伸温度越低,薄膜的折射率各向异性越大的倾向。另外,有拉伸倍率越大,薄膜的折射率各向异性越大的倾向。

[0141] 出于抑制拉伸时的加热导致的薄膜的着色,获得透明性较高(黄色度较小)的薄膜的观点,拉伸温度优选低于250℃,更优选为245℃以下,也可以为240℃以下、230℃以下、225℃以下、220℃以下、215℃以下、210℃以下、205℃以下、200℃以下、195℃以下或190℃以下。聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容系的树脂组合物的玻璃化转变温度低于单独的

聚酰亚胺树脂,因此即便在低于250℃的温度下也具有良好的拉伸加工性。

[0142] 出于抑制拉伸导致的薄膜的雾度上升的观点,拉伸温度优选为100℃以上,更优选为110℃以上,也可以为120℃以上、130℃以上、140℃以上、150℃以上、160℃以上、170℃以上或180℃以上。

[0143] 拉伸倍率以拉伸后的薄膜的面内的折射率各向异性的指标R(%):$100\times(n_1-n_2)/n_2$为1.0%以上的方式设定即可。拉伸倍率例如为1~300%,也可以为5%以上、10%以上、30%以上、50%以上、70%以上、90%以上或120%以上,也可以为250%以下、200%以下或150%以下。需要说明的是,拉伸倍率(%)以$100\times(L_1-L_0)/L_0$表示,L_0为拉伸前的薄膜在拉伸方向上的长度(原长),L_1为拉伸后的薄膜在拉伸方向上的长度。

[0144] [薄膜的物性]

[0145] 薄膜的厚度没有特别限定,根据用途适当进行设定即可。薄膜的厚度(拉伸后的厚度)例如为5~300μm。出于兼顾自支撑性与可挠性,且制成透明性较高的薄膜的观点,薄膜的厚度优选为20μm~100μm,也可以为30μm~90μm、40μm~85μm、或50μm~80μm。作为显示器的覆盖薄膜用途的薄膜的厚度优选为30μm以上,更优选为40μm以上,也可以为50μm以上。

[0146] 如上所述,拉伸后的薄膜具有折射率各向异性,薄膜面内的折射率最大的第一方向的折射率n_1和与第一方向正交的方向即第二方向的折射率n_2的差(n_1-n_2)为n_2的1.0%以上。即,薄膜的面内的折射率各向异性的指标$R=100\times(n_1-n_2)/n_2$为1.0以上。面内的折射率最大的方向(第一方向)使用相位差计来确定。通过相位差测定确定的慢轴方向为第一方向。第一方向的折射率n_1和第二方向的折射率n_2为利用棱镜耦合法得到的测定值。

[0147] 拉伸倍率越大、分子朝拉伸方向的取向性越高,则有折射率各向异性的指标R越大,拉伸方向的拉伸弹性模量越大的倾向。R也可以为1.2%以上、1.5%以上、2.0%以上或3.0%以上。

[0148] 薄膜的总透光率优选为85%以上,更优选为86%以上,进一步优选为87%以上,也可以为88%以上、89%以上、90%以上或91%以上。薄膜的雾度优选为10%以下,更优选为5%以下,进一步优选为4%以下,也可以为3.5%以下、3%以下、2%以下或1%以下。在聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容体系中,即便以R为1.0%的方式进行拉伸,也维持较高的透明性,因此可获得总透光率较高、雾度较低的透明薄膜。

[0149] 薄膜的黄色度(YI)优选为5.0以下,更优选为4.0以下,进一步优选为3.0以下,也可以为2.0以下、1.5以下或1.0以下。通过将聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂混合,与单独使用聚酰亚胺树脂相比,可获得着色较少、YI较小的薄膜。另外,聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容体系的树脂组合物与单独的聚酰亚胺树脂相比玻璃化转变温度较低,因此能够在低温下拉伸,抑制拉伸时的加热导致的薄膜的着色,因此可获得YI较小的拉伸薄膜。

[0150] 出于强度的观点,拉伸方向(聚合物链取向的方向)的拉伸弹性模量优选为4.0GPa以上,更优选为4.2GPa以上,也可以为4.5GPa以上或5.0GPa以上。一般而言,拉伸方向与第一方向或第二方向一致,因此优选为第一方向和第二方向中的至少一者的拉伸弹性模量为上述范围。在聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的混合体系中,一般而言,拉伸方向与第一方向一致,因此优选为第一方向的拉伸弹性模量为上述范围。

[0151] 由包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的树脂组合物形成的未拉伸的薄膜与单独的聚酰亚胺树脂的薄膜相比拉伸弹性模量较小,但当将聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相

容体系的薄膜进行拉伸时,拉伸方向的拉伸弹性模量显著上升,因此能够实现与单独的聚酰亚胺树脂的薄膜相当或超过单独的聚酰亚胺树脂的高拉伸弹性模量。

[0152] 伴随拉伸,有与拉伸方向正交的方向(例如,第二方向)的拉伸弹性模量变小的倾向,但与拉伸方向的拉伸弹性模量的上升相比,正交方向上的拉伸弹性模量的下降很少。与拉伸方向正交的方向的拉伸弹性模量优选为2.7GPa以上,更优选为2.8GPa以上,也可以为3.0GPa以上。

[0153] 薄膜的铅笔硬度优选为F以上,也可以为H以上或2H以上。在聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容体系中,即便提高丙烯酸系树脂的比率,铅笔硬度也不易降低,即便进行拉伸,铅笔硬度也不大幅变化。因此,可不使聚酰亚胺特有的优异机械强度下降而获得着色较少、透明性优异的薄膜。

[0154] 将与薄膜的拉伸方向正交的方向作为弯曲轴,在弯曲半径为1.0mm、弯曲角度为180°、弯曲速度为1次/秒的条件下,实施反复弯曲的动态弯曲试验时的耐弯曲次数(薄膜发生龟裂或断裂为止的弯曲次数)优选为10万次以上,也可以为15万次以上或20万次以上。通过将薄膜进行拉伸,拉伸方向的耐弯曲性提高,因此将与拉伸方向正交的方向作为弯曲轴而实施动态弯曲试验时的耐弯曲次数与未拉伸薄膜的耐弯曲次数相比大幅变大。

[0155] 如上所述,与拉伸方向正交的方向的拉伸弹性模量有与未拉伸薄膜相比变小的倾向,但与之相对,与拉伸方向正交的方向的耐弯曲次数(将拉伸方向作为弯曲轴的动态弯曲试验中的耐弯曲次数)有与未拉伸薄膜的耐弯曲次数相比变大的倾向。将拉伸方向作为弯曲轴而实施动态弯曲试验时的耐弯曲次数也可以为1万次以上、3万次以上、5万次以上或10万次以上。

[0156] [薄膜的用途]

[0157] 上述薄膜的透明性较高,机械强度优异,因此可适宜地用于图像显示面板的辨识侧表面配置的覆盖薄膜、或显示器用透明基板、触控面板用透明基板、太阳能电池用基板等。在薄膜的实际使用时,也可以在表面设置抗静电层、易粘接层、硬涂层、抗反射层等。

[0158] 上述薄膜的耐弯曲性较高,因此可特别适宜地用作曲面显示器、能够弯折的显示器的辨识侧表面配置的覆盖薄膜。例如,能够折叠的图像显示装置(可折叠显示器)的覆盖薄膜在同一部位沿着弯曲轴进行反复弯曲,因此要求与弯折轴正交的方向的机械强度高、耐弯曲次数大。通过以薄膜的拉伸方向与弯曲轴正交的方式配置,可提供即便在同一部位反复弯曲,也不易发生覆盖薄膜的破裂或龟裂,耐弯曲性优异的装置。

[0159] 实施例

[0160] 以下,示出实施例对本发明的实施方式更具体地进行说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下实施例。

[0161] [聚酰亚胺树脂的制造例]

[0162] 在可分离式烧瓶中投入二甲基甲酰胺,在氮气气氛下进行搅拌。以表1和表2所示的比率(摩尔%)向其中投入二胺和酸二酐,在氮气气氛下搅拌5~10小时来进行反应,获得固体成分成分浓度为18重量%的聚酰胺酸溶液。

[0163] 在100g聚酰胺酸溶液中添加6.0g吡啶作为酰亚胺化催化剂,完全分散后添加8g乙酸酐,在90℃下搅拌3小时。冷却至室温后,边搅拌溶液,边以2~3滴/秒的速度投入100g的2-丙醇(以下记载为IPA),使聚酰亚胺析出。进而添加150g的IPA,搅拌约30分钟后,使用桐

山漏斗(kiriyama funnel)进行抽滤。用IPA将所得的固体清洗后,在设定为120℃的真空烘箱中干燥12小时,获得聚酰亚胺树脂。

[0164] [薄膜制作例]

[0165] <比较例1～3>

[0166] 将上述制造例中获得的具有6FDA/CBDA//TFMB＝70/30//100的组成的聚酰亚胺(PI)和市售的聚甲基丙烯酸甲酯树脂(株式会社可乐丽制“parapet HM1000”,玻璃化转变温度:120℃;酸值:0.0mmol/g;以下记载为“丙烯酸系树脂1”)以表1所示的重量比溶解于二氯甲烷(DCM)中,制备树脂成分11重量%的溶液。将此溶液涂布于无碱玻璃板上,在大气氛围下进行60℃下15分钟、90℃下15分钟、120℃下15分钟、150℃下15分钟、180℃下15分钟、200℃下15分钟的加热干燥,制作表1所示的厚度的薄膜。

[0167] 利用差示扫描热量计(Hitachi High-Tech Corporation制“DSC7000X”),在氮气气氛下、升温速度10℃/分钟、温度范围50℃～270℃的条件下,实施比较例1的薄膜的差示扫描热量(DSC)测定,从而在178℃确认到DSC曲线的拐点(玻璃化转变点),未在作为丙烯酸系树脂1的玻璃化转变温度的120℃附近确认到拐点。根据此结果,可以说在比较例1的树脂组合物中,聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂完全相容。比较例2、3的薄膜也在50～270℃的范围的DSC曲线示出唯一的拐点(玻璃化转变点),比较例2的玻璃化转变温度为148℃,比较例3的玻璃化转变温度为221℃。

[0168] <比较例4～8>

[0169] 使用下述丙烯酸系树脂2～4来代替丙烯酸系树脂1,且将聚酰亚胺与丙烯酸系树脂的混合比如表1所示变更,除此以外,以与比较例1相同的方式制作薄膜。实施比较例4、比较例5、比较例6、比较例7及比较例8的薄膜的DSC测定,DSC曲线均在50～270℃的范围内示出唯一的玻璃化转变点,玻璃化转变温度分别为172℃、177℃、188℃、183℃和196℃。

[0170] 丙烯酸系树脂2:株式会社可乐丽制“parapet HR-G”,玻璃化转变温度116℃,酸值0.0mmol/g

[0171] 丙烯酸系树脂3:甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯(单体比87/13)的共聚物(株式会社可乐丽制“parapet G-1000”),玻璃化转变温度109℃,酸值0.0mmol/g)

[0172] 丙烯酸系树脂4:间规立构型聚甲基丙烯酸甲酯(株式会社可乐丽制“parapet SP-01”),玻璃化转变温度130℃,酸值0.0mmol/g

[0173] 丙烯酸系树脂5:按照日本专利特开2018-70710号公报的“丙烯酸系树脂制造例”制作的具有戊二酰亚胺环的丙烯酸系树脂(戊二酰亚胺含量4重量%,玻璃化转变温度125℃,酸值0.4mmol/g)

[0174] 丙烯酸系树脂6:按照日本专利特开2018-70710号公报的“丙烯酸系树脂制造例”制作的具有戊二酰亚胺环的丙烯酸系树脂(戊二酰亚胺含量70重量%,玻璃化转变温度146℃,酸值0.1mmol/g)

[0175] <实施例1～8、11～13>

[0176] 以与比较例1～4、6～8相同的方式制作包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的薄膜,切成长方形。夹持切成长方形的薄膜的短边(长度方向的两端),在表1所示的温度的烘箱中使夹持间的距离变化,从而以表1所示的拉伸倍率进行自由端单轴拉伸。

[0177] <实施例9,10>

[0178] 以与比较例5相同的方式制作包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的薄膜,切成长方形。夹持切成长方形的薄膜的短边(长度方向的两端),在利用夹具握持长边的两端而固定的状态下,在表1所示的温度的烘箱中使夹持间的距离变化,从而以表1所示的拉伸倍率进行固定端单轴拉伸。

[0179] <参考例1>

[0180] 制备丙烯酸系树脂1的二氯甲烷溶液,将干燥时的加热条件变更为60℃下30分钟、80℃下30分钟、100℃下30分钟、110℃下30分钟,除此以外,以与比较例1相同的条件制作厚度约50μm的薄膜。

[0181] <参考例2、3>

[0182] 以与参考例1相同的方式制作丙烯酸系薄膜,以表1所示的条件进行自由端单轴拉伸。

[0183] <比较例9～14>

[0184] 如表3所示变更聚酰亚胺的组成,以及在比较例12～14中,使用N,N-二甲基甲酰胺(DMF)来代替二氯甲烷(DCM)作为溶剂,除此以外,以与比较例1相同的方式制作薄膜。实施比较例9、比较例11、比较例12、比较例13及比较例14的薄膜的DSC测定,结果DSC曲线均在50～270℃的范围内示出唯一的玻璃化转变点,玻璃化转变温度分别为183℃、185℃、159℃、170℃、和196℃。

[0185] <实施例14～19>

[0186] 以与比较例9～14相同的方式制作包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的薄膜,以表3所示的条件进行自由端单轴拉伸。

[0187] <参考例4、5>

[0188] 参考例4、5中,制备聚酰亚胺树脂的二氯甲烷溶液,以与比较例1相同的条件制作厚度约50μm的薄膜。

[0189] [评价]

[0190] <雾度和总透光率>

[0191] 将薄膜切成3cm见方,利用Suga Test Instruments Co.,Ltd.制雾度计“HZ-V3”,按照JIS K7136及JIS K7361-1,测定雾度和总透光率(TT)。

[0192] <黄色度>

[0193] 将薄膜切成3cm见方,利用Suga Test Instruments Co.,Ltd.制分光色度计“SC-P”,按照JIS K7373测定黄色度(YI)。

[0194] <第一方向的确定>

[0195] 使用Oji Scientific Instruments制相位差测定装置“KOBRA”,通过平行尼克尔旋转法进行波长589nm的相位差测定,将取向轴的方向(慢轴方向)、即在面内折射率最大的方向作为第一方向。将薄膜面内的与第一方向正交的方向(快轴方向)作为第二方向。

[0196] <折射率>

[0197] 将薄膜切成3cm见方,通过棱镜耦合器(Metricon制“2010/M”),测定第一方向的折射率n_1和第二方向的折射率n_2,根据n_1和n_2算出面内的折射率各向异性的指标。

[0198] <拉伸弹性模量>

[0199] 将薄膜切成以第一方向作为长边的宽度10mm的短条状,在23℃/55％RH下静置1天

进行调湿后,使用株式会社岛津制作所制“AUTOGRAPH AGS-X”,在如下条件下,将第一方向作为拉伸方向进行拉伸试验,测定第一方向的拉伸弹性模量。针对实施例1～19和参考例2、3的拉伸薄膜,使用以第二方向作为长边而切成短条状的试样,将第二方向作为拉伸方向进行拉伸试验,也测定第二方向的拉伸弹性模量。

[0200] 夹具间距离:100mm

[0201] 拉伸速度:20.0mm/min

[0202] 测定温度:23℃

[0203] 〈铅笔硬度〉

[0204] 通过JIS K5600-5-4“铅笔刮痕试验”,将第一方向作为刮痕方向(铅笔的移动方向)测定薄膜的铅笔硬度。针对实施例1～19和参考例2、3的拉伸薄膜,也测定将第二方向作为刮痕方向时的铅笔硬度。

[0205] 〈动态弯曲试验〉

[0206] 将薄膜切成以第一方向作为长边的20mm×150mm的短条状。将此试样的短边安装于U字伸缩试验夹具(YUASASYSTEM Co.,Ltd.制“DMX-FS”),在温度23℃、相对湿度55%的环境下,通过台式耐久试验机(YUASA SYSTEMCo.,Ltd.制“DMLHB”),以薄膜的第二方向为弯曲轴,在弯曲半径为1.0mm、弯曲角度为180°、弯曲速度为1次/秒的条件下进行反复弯曲试验,求出耐弯曲次数。具体而言,弯曲次数每1000次便确认薄膜有无龟裂或断裂,将未发生龟裂或断裂的最大弯曲次数作为耐弯曲次数。在1000次弯曲试验中发生了龟裂或断裂时,则每100次便确认有无龟裂或断裂。

[0207] 针对实施例1～19和参考例2、3的拉伸薄膜,也使用以第二方向作为长边而切成短条状的试样,针对将第一方向作为弯曲轴的情形测定耐弯曲次数。使用以第一方向为长边的试样,将以第二方向作为弯曲轴而实施试验时的耐弯曲次数作为第一方向的耐弯曲次数,使用以第二方向为长边的试样,将以第一方向作为弯曲轴而实施试验时的耐弯曲次数作为第二方向的耐弯曲次数。

[0208] 〈透射电子显微镜(TEM)观察〉

[0209] 利用透射电子显微镜(倍率10,000倍)观察比较例1和实施例3的薄膜的平面(薄膜面)和截面。将TEM图像示于图1。

[0210] [评价结果]

[0211] 关于实施例1～13、比较例1～8和参考例1～3,将树脂的组成(聚酰亚胺的组成、丙烯酸系树脂的种类、以及混合比)、薄膜的制作条件(溶剂的种类和拉伸条件)、薄膜的厚度、雾度、总透光率(TT)、和黄色度示于表1,将弹性模量、铅笔硬度、动态弯曲试验中的耐弯曲次数、以及折射率的评估结果示于表2。关于实施例14～19、比较例9～14及参考例4、5,将树脂的组成、薄膜的制作条件、和评估结果示于表3、4。未针对拉伸弹性模量、铅笔硬度和动态弯曲试验实施评估者在表中记载为“ND”。

[0212] 表1～4中,化合物通过以下简称进行记载。

[0213] 〈酸二酐〉

[0214] 6FDA:4,4’-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐

[0215] CBDA:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0216] TAHMBP:双(1,3-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

[0217] TAHQ:对亚苯基双(偏苯三酸酐)

[0218] BPDA:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐

[0219] ODPA:4,4'-氧二邻苯二甲酸酐

[0220] BPADA:4,4'-(4,4'-异丙叉基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐

[0221] PMDA:均苯四甲酸二酐

[0222] <二胺>

[0223] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺

[0224] DDS:3,3'-二氨基二苯基砜

[0225] [表1]

[0226]

	树脂组成					溶剂	拉伸		厚度(μm)	雾度(%)	TT(%)	YI
	聚酰亚胺组成(mol%)			丙烯酸系树脂种类	PI/丙烯酸系(重量比)		温度(℃)	倍率(%)				
	酸二酐		二胺									
	6FDA	CBDA	TFMB									
比较例1	70	30	100	1	50/50	DCM	-		58	0.3	91.7	0.5
实施例1							210	30	50	0.2	91.5	0.6
实施例2							210	50	42	0.4	91.4	0.7
实施例3							210	70	42	0.3	91.5	0.6
实施例4							210	90	37	0.2	91.5	0.6
实施例5							215	120	42	0.3	91.2	0.9
比较例2				1	30/70	DCM	-		56	0.2	92.1	0.4
实施例6							185	70	64	0.2	92.0	0.5
比较例3				1	70/30	DCM	-		48	0.2	91.2	0.7
实施例7							245	70	50	0.2	91.0	0.7
参考例1	-			1	0/100	DCM	-		51	0.3	92.6	0.2
参考例2							145	30	48	0.3	92.6	0.2
参考例3							155	70	53	0.6	92.5	0.2
比较例4	70	30	100	2	50/50	DCM	-		60	0.3	91.7	0.6
实施例8							215	70	64	0.2	91.6	0.6
比较例5				3	55/45	DCM	-		48	0.9	91.6	0.9
实施例9							195	50	48	0.2	91.4	0.7
实施例10							195	70	49	1.1	91.4	0.8
比较例6				4	50/50	DCM	-		63	0.4	91.6	0.6
实施例11							201	90	45	0.2	91.5	0.6
比较例7				5	50/50	DCM	-		64	0.3	91.5	0.6
实施例12							200	90	35	0.2	91.4	0.6
比较例8				6	55/45	DCM	-		52	0.3	91.3	0.7
实施例13							215	70	44	0.2	91.0	0.8

[0227] [表2]

[0228]

	树脂组成			溶剂	拉伸条件		弹性模量 (GPa)		铅笔硬度		动态弯曲 (千次)		折射率		
	聚酰亚胺组成	丙烯酸系树脂种类	PI / 丙烯酸系 (重量比)		温度 (°C)	倍率 (%)	第一方向	第二方向	第一方向	第二方向	第一方向	第二方向	n_1	n_2	R (%)
比较例1	6FDA/CBDA/TFMB =70/30//100	1	50/50	DCM	-		3.9	ND	2H	ND	13	ND	1.5290	1.5290	0.00
实施例1					210	30	4.5	3.9	2H	H	108	150	1.5433	1.5199	1.54
实施例2					210	50	5.2	3.8	2H	2H	200	400	1.5508	1.5158	2.31
实施例3					210	70	6.3	3.4	H	2H	570	473	1.5522	1.5162	2.37
实施例4					210	90	7.4	3.5	2H	H	620	35	1.5600	1.5111	3.24
实施例5					215	120	8.8	3.5	H	H	254	100	1.5653	1.5069	3.88
比较例2		1	30/70	DCM	-		3.4	ND	HB	ND	5	ND	1.5118	1.5114	0.03
实施例6					185	70	4.2	3.4	HB	2H	265	100	1.5223	1.5045	1.18
比较例3		1	70/30	DCM	-		4.2	ND	2H	ND	25	ND	1.5434	1.5433	0.01
实施例7					245	70	7.4	3.7	2H	2H	100	100	1.5766	1.5261	3.31
参考例1	-	1	0/100	DCM	-		2.6	ND	HB	ND	1	ND	1.4932	1.4931	0.00
参考例2					145	30	2.7	2.6	HB	B	0.6	0.5	1.4930	1.4930	0.00
参考例3					155	70	2.6	2.6	HB	HB	0.3	0.5	1.4930	1.4930	0.00
比较例4	6FDA/CBDA/TFMB =70/30//100	2	50/50	DCM	-		4.0	ND	2H	ND	14	ND	1.5283	1.5280	0.02
实施例8					215	70	5.6	3.3	3H	4H	100	100	1.5517	1.5113	2.67
比较例5		3	55/45	DCM	-		4.0	ND	2H	ND	80	ND	1.5312	1.5312	0.00
实施例9					195	50	5.0	3.6	3H	3H	330	150	1.5442	1.5240	1.33
实施例10					195	70	5.6	3.5	3H	3H	550	150	1.5502	1.5204	1.96
比较例6		4	50/50	DCM	-		3.9	ND	3H	ND	10	ND	1.5267	1.5266	0.01
实施例11					201	90	7.7	3.0	2H	3H	300	300	1.5555	1.5107	2.97
比较例7		5	50/50	DCM	-		4.0	ND	3H	ND	10	ND	1.5308	1.5306	0.02
实施例12					200	90	7.6	3.2	2H	H	300	300	1.5571	1.5168	2.66
比较例8		6	55/45	DCM	-		4.0	ND	3H	ND	10	ND	1.5459	1.5457	0.01
实施例13					215	70	6.8	3.2	3H	H	300	300	1.5775	1.5255	3.40

[0229] [表3]

[0230]

	树脂组成												溶剂	拉伸		厚度 (μm)	雾度 (%)	TT (%)	YI
	聚酰亚胺组成 (mol%)									丙烯酸系树脂种类	PI / 丙烯酸系 (重量比)			温度 (°C)	倍率 (%)				
	酸二酐						二胺												
	6FDA	CBDA	TAHMBP	TAHQ	BPDA	ODPA	BPADA	PMDA	TFMB	DDS									
比较例9	85	15	-	-	-	-	-	-	100	-	1	50/50	DCM	-		53	0.3	91.7	0.6
实施例14														215	70	51	0.4	91.0	0.7
比较例10	-	30	50	-	-	20	-	-	90	10	1	50/50	DCM	-		51	1.2	90.8	1.1
实施例15														215	70	48	0.5	91.0	0.8
参考例4											-	100/0	DCM	-		52	0.5	89.3	2.3
比较例11	40	-	-	-	-	-	20	40	80	20	1	50/50	DCM	-		53	0.3	91.1	2.3
实施例16														200	70	47	0.4	90.9	2.4
参考例5											-	100/0	DCM	-		51	0.3	89.5	7.5
比较例12	100	-	-	-	-	-	-	-	100	-	1	50/50	DMF	-		52	0.3	91.7	0.7
实施例17														180	70	48	0.3	91.5	0.6
比较例13	60	-	-	-	40	-	-	-	100	-	1	50/50	DMF	-		56	0.3	91.3	1.0
实施例18														190	70	48	0.3	91.1	0.9
比较例14	50	-	-	25	25	-	-	-	70	30	1	50/50	DMF	-		45	0.2	91.2	1.0
实施例19														195	70	51	0.3	91.1	1.0

[0231] [表4]

[0232]

	树脂组成			溶剂	拉伸条件		弹性模量 (GPa)		铅笔硬度		动态弯曲 (千次)		折射率		
	聚酰亚胺组成	丙烯酸系树脂种类	PI / 丙烯酸系 (重量比)		温度 (°C)	倍率 (%)	第一方向	第二方向	第一方向	第二方向	第一方向	第二方向	n_1	n_2	R (%)
比较例9	6FDA/CBDA/TFMB =85/15//100	1	50/50	DCM	-		3.6	ND	F	ND	20	ND	1.5282	1.5279	0.02
实施例14			50/50		215	70	5.5	3.5	2H	H	550	100	1.5540	1.5129	2.72
比较例10	CBDA/TAHMBP/ODPA/TFMB/DDS =30/50/20//90/10	1	50/50	DCM	-		4.6	ND	2H	ND	10	ND	1.5524	1.5519	0.03
实施例15			50/50		215	70	7.8	4.2	4H	4H	250	25	1.5787	1.5256	3.48
参考例4		-	100/0	DCM	-		5.5	ND	3H	ND	200	ND	1.6183	1.6183	0.00
比较例11	6FDA/BPADA/PMDA//TFMB/DDS =40/20/40//80/20	1	50/50	DCM	-		3.2	ND	F	ND	10	ND	1.5449	1.5446	0.02
实施例16		1	50/50		200	70	5.3	3.3	3H	2H	250	25	1.5636	1.5320	2.07
参考例5		-	100/0	DCM	-		4.0	ND	3H	ND	200	ND	1.6095	1.6094	0.01
比较例12	6FDA//TFMB =100//100	1	50/50	DMF	-		3.3	ND	H	ND	5	ND	1.5255	1.5254	0.00
实施例17			50/50		180	70	4.2	2.9	H	H	490	40	1.5441	1.5152	1.90
比较例13	6FDA/BPDA//TFMB =60/40//100	1	50/50	DMF	-		3.5	ND	3H	ND	10	ND	1.5400	1.5399	0.00
实施例18			50/50		190	70	4.5	3.1	2H	H	130	36	1.5661	1.5244	2.74
比较例14	6FDA/TAHQ/BPDA/TFMB/DDS =50/25/25//70/30	1	50/50	DMF	-		3.6	ND	H	ND	10	ND	1.5474	1.5469	0.03
实施例19			50/50		195	70	5.0	3.3	H	H	75	25	1.5707	1.5349	2.34

[0233] 包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的比较例1～14的未拉伸薄膜、以及将这些进行拉伸的实施例1～19的拉伸薄膜雾度均为2％以下，总透光率均为90％以上，具有与参考

例1～3的丙烯酸系薄膜和参考例4、5的聚酰亚胺薄膜相同的较高的透明性。

[0234] 如图1所示,比较例1的薄膜在TEM图像中未确认到海岛结构,因此可知聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂完全相容。另外,实施例3的薄膜与比较例1同样地在TEM图像中未确认到海岛结构,因此可知拉伸后也维持完全相容体系。

[0235] 参考例5的聚酰亚胺薄膜的黄色度为2.3,与此相对,比较例11和实施例16的薄膜与参考例5相比黄色度较小,可知通过将聚酰亚胺与丙烯酸系树脂混合,可获得与单独使用聚酰亚胺时相比着色较少的薄膜。

[0236] 比较例1的未拉伸薄膜的薄膜面内的折射率无各向异性,拉伸弹性模量为3.9GPa,动态弯曲试验中的耐弯曲次数为13000次。将比较例1的薄膜进行拉伸的实施例1～5的折射率各向异性的指标R超过1.0%,伴随拉伸倍率的增大,可见折射率差变大的倾向。

[0237] 实施例1～5与比较例1相比第一方向的拉伸弹性模量较大,伴随拉伸倍率的增大,第一方向的拉伸弹性模量显著上升。另一方面,伴随拉伸倍率的增大,可见第二方向的拉伸弹性模量变小的倾向,但第二方向的拉伸弹性模量的下降与第一方向的拉伸弹性模量的上升相比很少。另外,实施例1～5的拉伸薄膜的第一方向的耐弯曲次数超过10万次,与比较例1的未拉伸薄膜相比耐弯曲性大幅提高。实施例1～5中,与比较例1相比,第二方向的耐弯曲性也提高。

[0238] 根据变更了聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的比率的比较例2与实施例6的对比、以及比较例3与比较例7的对比,也可知通过拉伸,面内的折射率差增大,第一方向的拉伸弹性模量上升,并且第一方向和第二方向的耐弯曲性提高。

[0239] 将单独的丙烯酸系树脂1的薄膜进行拉伸的参考例2、3的薄膜与参考例1的未拉伸薄膜进行对比,面内的折射率差未见特别的变化,拉伸弹性模量也未见明确的差值。另外,参考例2、3中,与参考例1相比,耐弯曲性降低。

[0240] 根据变更了丙烯酸系树脂的种类的比较例4～8与实施例8～13的对比也可知,包含聚酰亚胺和丙烯酸系树脂的薄膜通过拉伸而折射率各向异性增大,伴随于此,第一方向(拉伸方向)的拉伸弹性模量以及第一方向和第二方向的耐弯曲性大幅提高。

[0241] 在变更了聚酰亚胺树脂的种类的比较例9与实施例14的对比、比较例10与实施例15的对比、以及比较例11与实施例16的对比中,也可以见到与上述相同的倾向。在比较例12～14和实施例17～19中,聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂1在DCM溶剂中未表现出相容性,因此使用DMF作为溶剂而制作了薄膜,但在这些例子中,也可知通过拉伸而折射率各向异性增大,机械强度大幅提高。

[0242] 比较例10的未拉伸薄膜与参考例4的单独的聚酰亚胺的未拉伸薄膜相比黄色度较小、透明性优异,但拉伸弹性模量和耐弯曲性差于参考例4。另一方面,将比较例10的薄膜拉伸的实施例15的薄膜维持与比较例10同等的优异透明性,且第一方向的拉伸弹性模量和耐弯曲性大于参考例4,兼顾优异的透明性与机械强度。参考例5的薄膜的黄色度为7.5,可见着色,但在混合了聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的比较例11的薄膜中,黄色度为2.4,着色大幅减少。在参考例5、比较例11和实施例16的对比中,可见与参考例5、比较例11和实施例16的对比相同的倾向,实施例16的薄膜与参考例5的聚酰亚胺薄膜对比,兼顾优异的透明性与机械强度。

[0243] 根据上述结果可知,聚酰亚胺与丙烯酸系树脂的相容体系的薄膜具有与单独的丙

烯酸系树脂的薄膜相当的优异透明性,并且可获得如下透明薄膜:通过拉伸而折射率各向异性增大,伴随于此,第一方向(拉伸方向)的拉伸弹性模量以及第一方向和第二方向的耐弯曲性大幅提高,具有丙烯酸系树脂薄膜无法达成的优异机械强度。

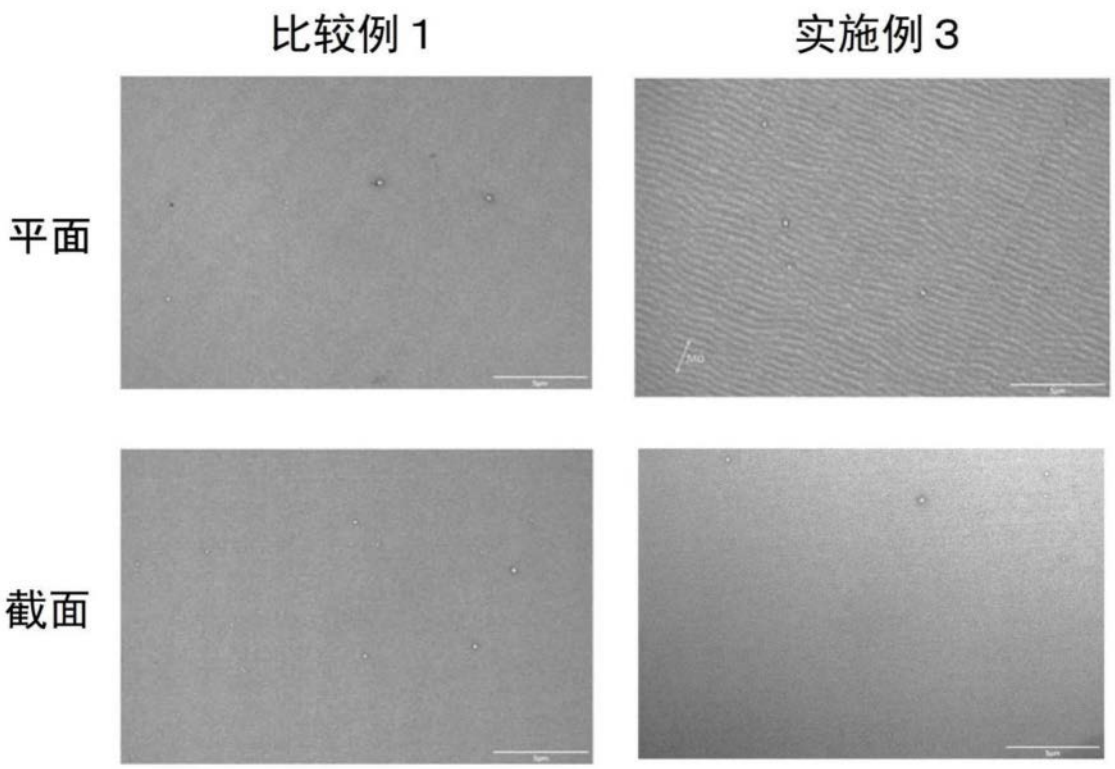


图1