



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I773728 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：107103223

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08L79/08 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08K5/18 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

B32B27/34 (2006.01)

G09F9/00 (2006.01)

(30)優先權：2017/02/01 日本

2017-017154

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司(日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：安井未央 YASUI, MIO (JP)；片波嵐 PYEON, BORAM (KR)；桜井孝至 SAKURAI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101328313A

US 2016/0053138A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 56 頁

(54)名稱

聚醯亞胺膜

(57)摘要

本發明之課題為提供能夠使用作為可撓性顯示器之前面板材料且邊框部之白色印刷的辨識性良好的光學膜。本發明之解決手段為一種聚醯亞胺膜，係含有至少 1 種聚醯亞胺系高分子且黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ 。

The present invention provides an optical film which can be used as a front plate material of a flexible display and provides good visibility of white printing in a bezel part.

The polyimide film contains at least one polyimide-based polymer and has a yellowness index YI of $0 < YI < 1.0$.

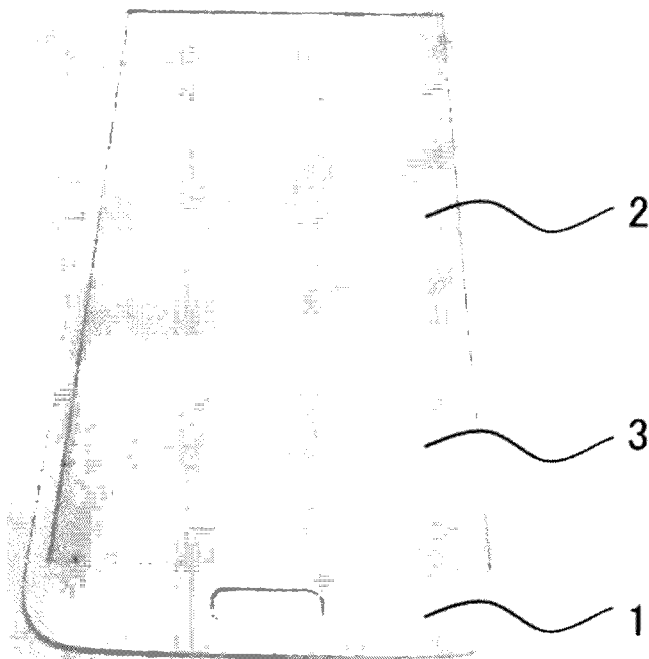
指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 白色邊框

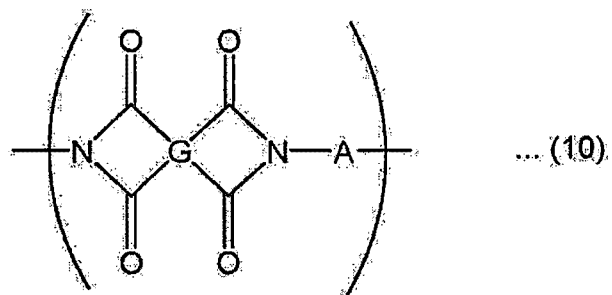
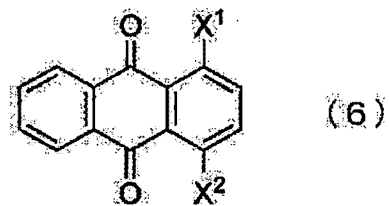
2 . . . 聚醯亞胺膜覆蓋部

3 . . . 聚醯亞胺膜未覆蓋部



【第1圖】

特徵化學式：



I773728

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯亞胺膜

POLYIMIDE FILM

【中文】

本發明之課題為提供能夠使用作為可撓性顯示器之前面板材料且邊框部之白色印刷的辨識性良好的光學膜。

本發明之解決手段為一種聚醯亞胺膜，係含有至少 1 種聚醯亞胺系高分子且黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ 。

【英文】

The present invention provides an optical film which can be used as a front plate material of a flexible display and provides good visibility of white printing in a bezel part.

The polyimide film contains at least one polyimide-based polymer and has a yellowness index YI of $0 < YI < 1.0$.

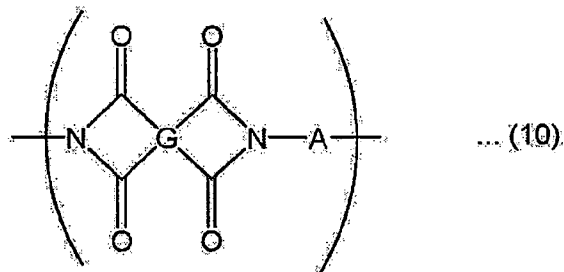
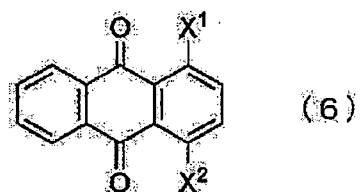
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 白色邊框
- 2 聚醯亞胺膜覆蓋部
- 3 聚醯亞胺膜未覆蓋部

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯亞胺膜

POLYIMIDE FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於聚醯亞胺膜。

【先前技術】

【0002】 目前，液晶顯示裝置或有機 EL 顯示裝置等影像顯示裝置不僅是在電視，在行動電話或智慧型手機之類的各種用途中皆已被廣泛活用。隨著此種用途的擴大，正謀求具有可撓特性之影像顯示裝置(可撓性顯示器)，而其各構件的可撓性化亦成為必要。

【0003】 影像顯示裝置係除了液晶顯示元件或有機 EL 顯示元件等顯示元件以外，亦由偏光板或相位差板及前面板等所構成。為了達成可撓性顯示器，此等所有構件必須具有可撓特性。在影像顯示裝置之構件係由具有可撓特性之高分子材料所組成之情況(例如專利文獻 1)，由於該構件容易彎曲，因而於可撓性顯示器的應用比較容易實施。但是，至今為止被用作影像顯示裝置之前面板材料之玻璃係透明度高，取決於玻璃的種類可表現出高硬度，反面而言，其非常剛直易於破裂，因而難以利用作為可撓性顯示器之前面板材料。

【0004】 在影像顯示裝置中，在保護及支持顯示部

分之目的下，通常在顯示器基板的周緣存在具有指定寬度之外框部分。此外框部分被稱為邊框部或框緣部。在上述邊框部通常係以任意的色調施加印刷，使用者便經由位於邊框部之上之前面板辨識邊框部的色調。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本專利特開 2016-93992 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，在習知的聚醯亞胺系膜使用作為具有經施加白色印刷之邊框部之影像顯示裝置之前面板材料之情況，會有邊框部之白色印刷的辨識性不良之情形。舉例而言，在專利文獻 1 中，已揭示具有 2 左右的黃色度之聚醯亞胺膜，此種黃色度的聚醯亞胺膜會有無法維持邊框部的白色色相而有辨識出白色印刷帶黃色之情形。

【0007】 本發明係有鑑於上述習知技術所具有之課題而完成者，其目的為提供能夠使用作為可撓性顯示器之前面板材料且邊框部之白色印刷的辨識性良好的光學膜。

【0008】 本發明者等人為了解決上述課題，針對使用作為前面板材料之光學膜的各種特性致力進行檢討。其結果令人驚訝地發現藉由黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ 之聚醯亞胺膜，便可解決上述課題，遂完成本發明。由於具有如上述範圍的黃色度 YI 之聚醯亞胺膜難以達到 30 微米

(micron)以上的厚度，因而以往並不受注目。但是，本發明者等人發現藉由將聚醯亞胺膜的黃色度調整成上述範圍並使用作為前面板材料，則邊框部之白色印刷的辨識性會變得良好，同時無損顯示部的辨識性。

即，本發明包含以下之較適態樣。

[1]一種聚醯亞胺膜，係含有至少 1 種聚醯亞胺系高分子且黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ 。

[2]如前述[1]所記載之聚醯亞胺膜，其厚度為 20 至 $200\mu\text{m}$ 。

[3]如前述[1]或[2]所記載之聚醯亞胺膜，其總光線穿透率為 88.0%以上。

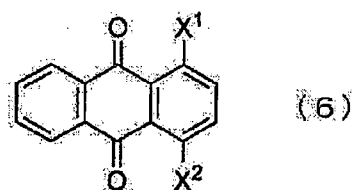
[4]如前述[1]至[3]中任一項所記載之聚醯亞胺膜，更含有至少 1 種上藍劑(bluing agent)。

[5]如前述[1]至[4]中任一項所記載之聚醯亞胺膜，為含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之單層、至少具有含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之層之積層體、或至少具有含有聚醯亞胺系高分子之基材層及含有上藍劑之色相調整層之積層體。

[6]如前述[1]至[5]中任一項所記載之聚醯亞胺膜，係包含至少 1 層含有上藍劑之層，針對含有上藍劑之所有層算出含有上藍劑之各層中以該層的總質量作為基準而將上藍劑的添加量設為 $X(\text{ppm})$ 並將該層的厚度設為 $Y(\mu\text{m})$ 所算出之 X 與 Y 之積($X \times Y$)加以合計而得之值為 300 至 4,500。

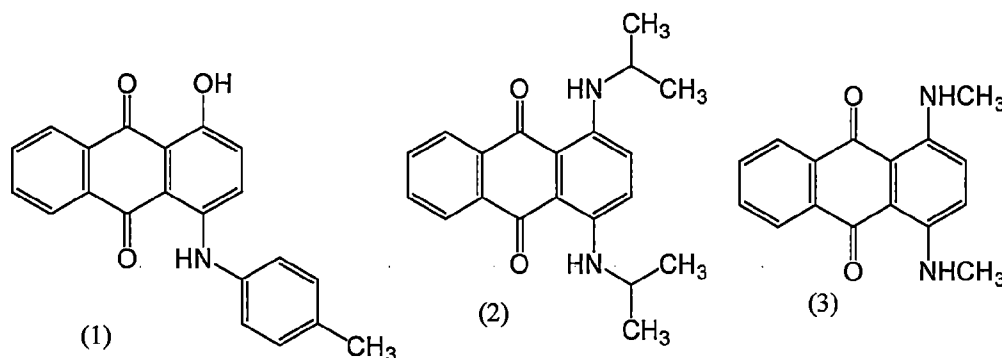
[7]如前述[1]至[6]中任一項所記載之聚醯亞胺膜，其

中，上藍劑為式(6)所示且具有 220℃ 以上的 1%熱重量減少溫度之化合物，



[式(6)中， X^1 表示 OH 、 NHR^1 或 NR^1R^2 ； X^2 表示 NHR^3 或 NR^3R^4 ； R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基，或經碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基取代之苯基]。

[8]如前述[7]所記載之聚醯亞胺膜，其中，上藍劑為選自由式(1)至式(3)所示之化合物所組成群組之至少 1 種，



[9]如前述[1]至[8]中任一項所記載之聚醯亞胺膜，更含有氧化矽粒子。

[發明效果]

【0009】 由於本發明之聚醯亞胺膜具有上述指定範圍之 $0 < YI < 1.0$ 的黃色度 YI ，因而在使用作為例如具有經施加白色印刷之邊框部之可撓性顯示器之前面板材料時辨識性優異。

【圖式簡單說明】

【0010】

第 1 圖呈示包含白色邊框及經聚醯亞胺膜覆蓋之部分之例。

【實施方式】

【0011】 以下，針對本發明之實施形態詳細地進行說明。

[聚醯亞胺膜]

(黃色度 YI)

本發明之聚醯亞胺膜具有黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ 之特徵。黃色度 YI 係按照 JIS K 7373：2006，藉由紫外可見分光光度計(例如日本分光(股)製之分光光度計 V-670)，由施行對 300 至 800nm 的光之穿透率測定所測定出之 3 個刺激值(x、y 及 z)，依下式予以算出。

[數 1]

$$YI = 100 \times (1.2769x - 1.0592z) / y$$

【0012】 本發明之聚醯亞胺膜的黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ 。關於具有此種黃色度之聚醯亞胺膜，若單獨地對膜進行辨識，則看起來帶藍色。因此，一般認為若將具有此種黃色度 YI 之聚醯亞胺膜使用作為例如具有經施加白色印刷之邊框部之可撓性顯示器之前面板材料，則邊框部之白色印刷亦看起來帶藍色。然而，已知曉藉由使 YI 成為上述範圍，若單獨地對膜進行辨識雖然看起來帶藍色，但若使用作為前面板材料則可維持顯示部的辨識性且同時維持邊框部的白色色相。

【0013】 若聚醯亞胺膜的黃色度為 0 以下，則膜的藍色過強，因而邊框部之白色印刷及顯示部會被辨識出帶藍色而較不佳。此外，隨著藍色變強，膜的總光線穿透率亦可能降低，因而辨識性降低。由使邊框部的白色色相變得易於辨識之觀點而言，黃色度較佳為超過 0，更佳為 0.01 以上。

【0014】 若聚醯亞胺膜的黃色度為 1 以上，則即便是在膜單獨地看起來帶藍色之情況，若使用作為具有經施加白色印刷之邊框部之可撓性顯示器之前面板材料，則該藍色並不充分，因而無法維持邊框部的白色色相，而被辨識出帶黃色。由使邊框部的白色色相變得易於辨識之觀點而言，黃色度較佳為未滿 1.0，更佳為 0.99 以下。

【0015】 將黃色度調整成上述範圍之方法，可列舉例如在所使用之聚醯亞胺樹脂中添加無色透明的無機粒子等之方法、添加上藍劑之方法等。

【0016】

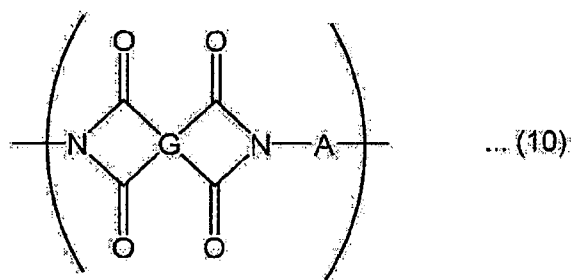
(聚醯亞胺系高分子)

本發明之聚醯亞胺膜含有聚醯亞胺系高分子。在本說明書中，所謂的聚醯亞胺系高分子係表示包含選自下列者之任一者：含有包含醯亞胺基之重複結構單元之聚合物(聚醯亞胺)；含有包含醯亞胺基及醯胺基兩者之重複結構單元之聚合物；以及含有包含醯亞胺基之重複結構單元及包含醯胺基之重複結構單元兩者之聚合物。

【0017】 聚醯亞胺系高分子例如可以後述之四羧酸

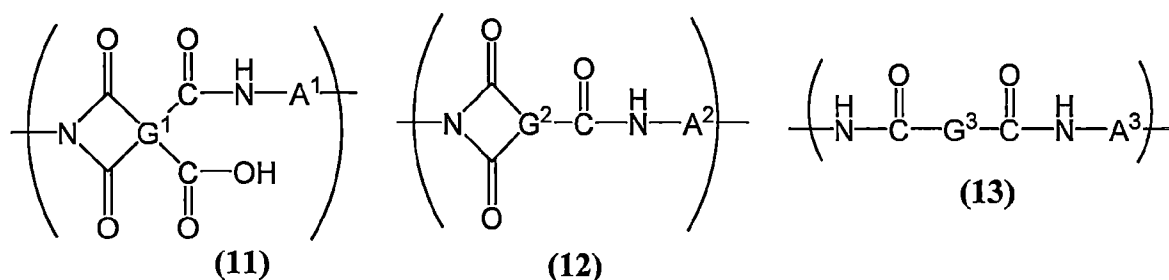
化合物及二胺化合物作為主要原料予以製造。在本發明之一實施形態中，聚醯亞胺系高分子具有下述式(10)所示之重複結構單元。在此處，G 為 4 價有機基，A 為 2 價有機基。聚醯亞胺系高分子亦可包含 G 及／或 A 為不同的 2 種以上式(10)所示之結構。

【0018】



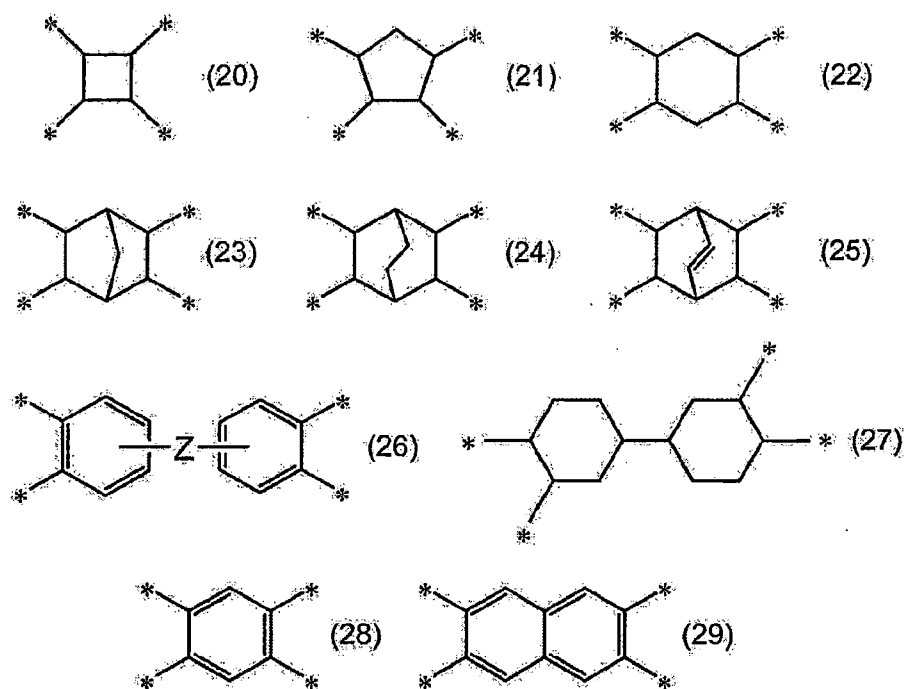
【0019】 此外，聚醯亞胺系高分子在無損聚醯亞胺膜的各種物性之範圍中，亦可包含選自由式(11)、式(12)及式(13)所示之結構所組成群組之 1 種以上。

【0020】



【0021】 G 及 G¹ 各自獨立地為 4 價有機基，較佳為可經烴基或經氟取代之烴基取代之有機基。有機基較佳為碳數 4 至 40 的 4 價有機基。烴基及經氟取代之烴基較佳係其碳數為 1 至 8。G 及 G¹ 可例示式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)所示之基以及 4 價之碳數 6 以下的鏈式烴基。

【0022】



【0023】 式(20)至式(29)中，

* 表示鍵結鍵，

Z 表示單鍵、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-Ar-、-SO₂-、-CO-、-O-Ar-O-、-Ar-O-Ar-、-Ar-CH₂-Ar-、-Ar-C(CH₃)₂-Ar-或-Ar-SO₂-Ar-。

Ar 表示可經氟原子取代之碳數 6 至 20 的伸芳基，具體例可列舉伸苯基。由易於抑制所獲得之膜的黃色度而言，G 及 G¹ 較佳為式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)或式(27)所示之基。

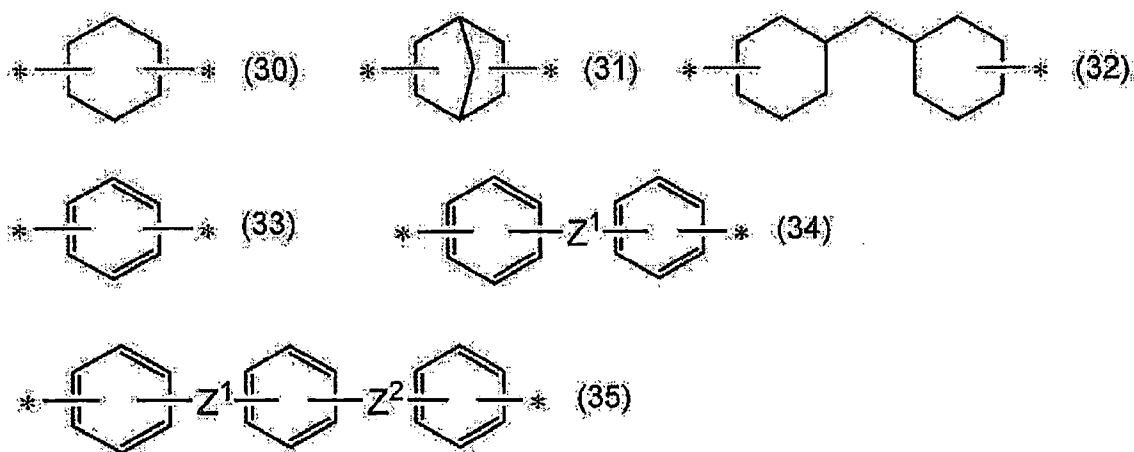
【0024】 G² 為 3 價有機基，較佳為可經氫基或經氟取代之氫基取代之有機基。前述有機基較佳為碳數 4 至 40 的 3 價有機基。氫基及經氟取代之氫基的碳數較佳為 1 至 8。G² 可例示式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)所示之基之鍵結鍵

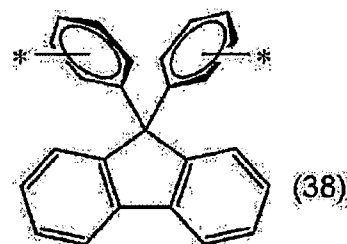
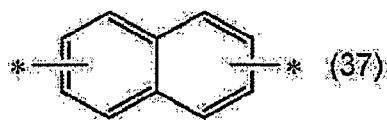
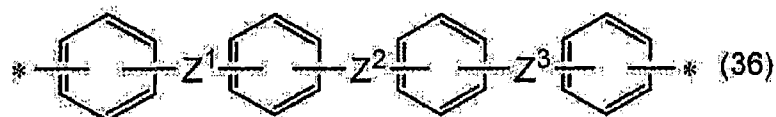
中之任 1 個經置換成氫原子之基以及 3 價之碳數 6 以下的鏈式烴基。

【0025】 G^3 為 2 價有機基，較佳為可經烴基或經氟取代之烴基取代之有機基。前述有機基較佳為碳數 4 至 40 的 2 價有機基。烴基及經氟取代之烴基的碳數較佳為 1 至 8。 G^3 可例示式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)所示之基之鍵結鍵中，非鄰接的 2 個經置換成氫原子之基以及碳數 6 以下的鏈式烴基。

【0026】 A 、 A^1 、 A^2 及 A^3 各自獨立地為 2 價有機基，較佳為可經烴基或經氟取代之烴基取代之有機基。前述有機基的碳數較佳為 4 至 40。烴基或經氟取代之烴基的碳數較佳為 1 至 8。 A 、 A^1 、 A^2 及 A^3 可例示式(30)、式(31)、式(32)、式(33)、式(34)、式(35)、式(36)、式(37)或式(38)所示之基；該等經甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代之基；以及碳數 6 以下的鏈式烴基。

【0027】





【0028】 式(30)至式(38)中，

* 表示鍵結鍵，

Z^1 、 Z^2 及 Z^3 各自獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

一個例子係 Z^1 及 Z^3 為 $-O-$ ，且 Z^2 為 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 或 $-SO_2-$ 。 Z^1 與 Z^2 對各環之鍵結位置及 Z^2 與 Z^3 對各環之鍵結位置較佳係各自對各環呈間位或對位。

【0029】 本發明之聚醯亞胺膜亦可包含聚醯胺。所謂的聚醯胺係主要含有包含醯胺基之重複結構單元之聚合物。關於本實施形態之聚醯胺為以上述式(13)所示之重複結構單元為主之聚合物。較佳例及具體例係與聚醯亞胺系高分子中之 G^3 及 A^3 之較佳例相同。亦可包含 G^3 及／或 A^3 為不同的 2 種以上式(13)所示之結構。

【0030】 聚醯亞胺系高分子可藉由例如二胺與四羧酸化合物(四羧酸二酐等)之聚縮合而獲得，可依照例如日本專利特開 2006-199945 號公報或日本專利特開 2008-163107 號公報所記載之方法予以合成。聚醯亞胺之市售品可列舉三菱瓦斯化學(股)製 Neopulim(註冊商標)、

河村產業(股)製 KPI-MX300F 等。

【0031】 聚醯亞胺的合成中所使用之四羧酸化合物可列舉芳香族四羧酸二酐等芳香族四羧酸化合物；以及脂肪族四羧酸二酐等脂肪族四羧酸化合物。四羧酸化合物可單獨地使用，亦可併用 2 種以上。四羧酸化合物係除了二酐以外，亦可為醯氯化合物等四羧酸化合物類似物。

【0032】 芳香族四羧酸二酐之具體例可列舉 4,4'-氧基二酐酸二酐(亦記載為 OPDA)、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(亦記載為 BPDA)、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯氧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸二酐(亦記載為 6FDA)、1,2-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、4,4'-(對伸苯基二氧基)二酐酸二酐、4,4'-(間伸苯基二氧基)二酐酸二酐及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,4,5-苯四羧酸二酐。

此等之中，較佳可列舉 4,4'-氧基二酐酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙

(3,4-二羧基苯氧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸二酐(6FDA)、1,2-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、4,4'-(對伸苯基二氧基)二酐酸二酐及 4,4'-(間伸苯基二氧基)二酐酸二酐，更佳可列舉 4,4'-氧基二酐酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸二酐(6FDA)、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐及 4,4'-(對伸苯基二氧基)二酐酸二酐。此等可單獨地或組合 2 種以上使用。

【0033】 脂肪族四羧酸二酐可列舉環式或非環式脂肪族四羧酸二酐。所謂的環式脂肪族四羧酸二酐係具有脂環式烴結構之四羧酸二酐，其具體例可列舉 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等環烷四羧酸二酐；雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二環己基 3,3'-4,4'-四羧酸二酐及此等之位置異構物。此等可單獨地或組合 2 種以上使用。非環式脂肪族四羧酸二酐之具體例可列舉 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-戊烷四羧酸二酐等，此等可單獨地或組合 2 種以上使用。此外，亦可組合環式脂肪族四羧酸二酐及非環式脂肪族四羧酸二酐使用。

【0034】 上述四羧酸二酐之中，由高透明性及低著色性之觀點而言，較佳為 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、雙

環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐及 4,4'-(六氟亞異丙基)二酐酸二酐以及此等之混合物。

【0035】 另外，關於本實施形態之聚醯亞胺系高分子在無損聚醯亞胺膜的各種物性之範圍中，亦可為除了上述聚醯亞胺合成中所使用之四羧酸之酐以外，進一步與四羧酸、三羧酸及二羧酸以及該等之酐及衍生物進行反應而得者。

【0036】 四羧酸可列舉上述四羧酸化合物之酐之水加成物。

【0037】 三羧酸化合物可列舉芳香族三羧酸、脂肪族三羧酸以及該等類似的醯氯化合物、酸酐等，亦可併用 2 種以上。具體例可列舉 1,2,4-苯三羧酸之酐；2,3,6-萘三羧酸-2,3-酐；酐酸酐與苯甲酸經單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或伸苯基連結而得之化合物。

【0038】 二羧酸化合物可列舉芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸以及該等類似的醯氯化合物、酸酐等，亦可併用 2 種以上。具體例可列舉對酐酸；異酐酸；萘二羧酸；4,4'-聯苯二羧酸；3,3'-聯苯二羧酸；碳數 8 以下的鏈式烴之二羧酸化合物；及 2 個苯甲酸經單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^9-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或伸苯基連結而得之化合物；以及該等之醯氯化合物。在此處， R^9 表示可經鹵素原子取代之碳數 1 至 12 的烴基。

【0039】 二羧酸化合物較佳為對酐酸；異酐酸；4,4'-聯苯二羧酸；3,3'-聯苯二羧酸；及 2 個苯甲酸骨架經

-CH₂-、-C(=O)-、-O-、-NR⁹-、-SO₂-或伸苯基連結而得之化合物，更佳為對酞酸；4,4'-聯苯二羧酸；及 2 個苯甲酸骨架經 -O-、-NR⁹-、-C(=O)-或 -SO₂-連結而得之化合物。此等可單獨地或組合 2 種以上使用。

【0040】 相對於四羧酸化合物、三羧酸化合物及二羧酸化合物之合計，四羧酸化合物之比例較佳為 40 莫耳%以上，更佳為 50 莫耳%以上，再佳為 70 莫耳%以上，再更佳為 90 莫耳%以上，尤佳為 98 莫耳%以上。

【0041】 聚醯亞胺的合成中所使用之二胺可列舉例如脂肪族二胺、芳香族二胺或此等之混合物。另外，在本實施形態中，所謂的「芳香族二胺」係表示胺基直接鍵結於芳香環之二胺，在其結構的一部分亦可包含脂肪族基或其他取代基。芳香環可為單環，亦可為縮合環，可例示苯環、萘環、蒽環及菲環等，但並不限定於此等。此等之中，芳香環較佳為苯環。此外，所謂的「脂肪族二胺」係表示胺基直接鍵結於脂肪族基之二胺，在其結構的一部分亦可包含芳香環或其他取代基。

【0042】 脂肪族二胺可列舉例如六亞甲基二胺等非環式脂肪族二胺以及 1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、降莖烷二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷等環式脂肪族二胺等。此等可單獨地或組合 2 種以上使用。

【0043】 芳香族二胺可列舉例如對苯二胺、間苯二胺、2,4-甲苯二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘等具有 1 個芳香環之芳香族二胺；

4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚(亦記載為 ODA)、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(亦稱為 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯基，亦記載為 TFMB)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、9,9-雙(4-胺基苯基)蒾、9,9-雙(4-胺基-3-甲基苯基)蒾、9,9-雙(4-胺基-3-氯苯基)蒾、9,9-雙(4-胺基-3-氟苯基)蒾等具有 2 個以上芳香環之芳香族二胺。此等可單獨地或組合 2 種以上使用。

【0044】 芳香族二胺較佳為 4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯。

芳香族二胺更佳可列舉 4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯

基]砒、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯。

【0045】 上述二胺之中，由高透明性及低著色性之觀點而言，較佳係使用選自由具有聯苯結構之芳香族二胺所組成群組之 1 種以上。更佳係使用選自由 2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯及 4,4'-二胺基二苯基醚所組成群組之 1 種以上，再佳係使用 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)。

【0046】 屬於包含至少 1 種式(10)、式(11)、式(12)或式(13)所示之重複結構單元之聚合物之聚醯亞胺系高分子及聚醯胺為縮合型高分子，係二胺與由四羧酸化合物(醯氯化合物、四羧酸二酐等四羧酸化合物類似物)、三羧酸化合物(醯氯化合物、三羧酸酐等三羧酸化合物類似物)及二羧酸化合物(醯氯化合物等二羧酸化合物類似物)所組成群組中所包含之至少 1 種化合物之聚縮合生成物。起始原料係除了此等以外，有時亦進一步使用二羧酸化合物(包含醯氯化合物等類似物)。式(11)所示之重複結構單元通常係衍生自二胺類及四羧酸化合物。式(12)所示之重複結構單元通常係衍生自二胺及三羧酸化合物。式(13)所示之重複結構單元通常係衍生自二胺及二羧酸化合物。二胺及四羧酸化合物之具體例係如上述。

【0047】 相對於二胺 1mol，二胺與四羧酸化合物等羧酸化合物之莫耳比可在四羧酸較佳為 0.9mol 以上且

1.1mol 以下的範圍中適宜地調節。為了表現出較高的耐折性，所獲得之聚醯亞胺系高分子較佳係高分子量，故相對於二胺 1mol，四羧酸更佳為 0.98mol 以上且 1.02mol 以下，再佳為 0.99mol 以上且 1.01mol 以下。

此外，由抑制所獲得之聚醯亞胺系高分子膜的黃色度之觀點而言，胺基在所獲得之高分子末端中所佔之比例以較低為佳，相對於二胺 1mol，四羧酸化合物等羧酸化合物較佳為 1mol 以上。

【0048】 聚醯亞胺系高分子及聚醯胺的重量平均分子量較佳為 10,000 至 500,000，更佳為 50,000 至 500,000，再佳為 70,000 至 450,000。聚醯亞胺系高分子及聚醯胺的重量平均分子量越大，有在經膜化時越會有易於表現出較高耐彎曲性之傾向。因此，由易於提高膜的耐彎曲性之觀點而言，較佳係重量平均分子量為上述下限以上。另一方面，聚醯亞胺系高分子及聚醯胺的重量平均分子量越小，越會有易於降低清漆的黏度，易於使加工性提升之傾向。此外，會有聚醯亞胺膜的延伸性易於提升之傾向。因此，由加工性及延伸性之觀點而言，較佳係重量平均分子量為上述上限以下。另外，重量平均分子量可施行 GPC 測定，藉由標準聚苯乙烯換算予以求出。

【0049】 在本發明之一較佳實施形態中，本發明之聚醯亞胺膜中所包含之聚醯亞胺系高分子及聚醯胺亦可包含可藉由例如上述含氟取代基等予以導入之氟原子等鹵素原子。在聚醯亞胺系高分子及聚醯胺包含鹵素原子之情

況，易於使聚醯亞胺膜的彈性模數提升且使黃色度(YI 值)減低。若聚醯亞胺膜的彈性模數較高，則易於抑制聚醯亞胺膜中之傷痕及皺褶等的產生，此外，若聚醯亞胺膜的黃色度較低，則變得易於使膜的透明性提升。鹵素原子較佳為氟原子。用於使聚醯亞胺系高分子及聚醯胺含有氟原子之較佳的含氟取代基，可列舉例如氟基及三氟甲基。

【0050】 以聚醯亞胺系高分子或聚醯胺的質量作為基準，聚醯亞胺系高分子或聚醯胺中之鹵素原子的含量較佳為 1 至 40 質量%，更佳為 5 至 40 質量%。鹵素原子的含量之下限值可為 10 質量%以上，亦可為 20 質量%以上。較佳的鹵素原子的含量之範圍為 5 至 30 質量%。若鹵素原子的含量為 1 質量%以上，則易於更加提升經膜化時之彈性模數，降低吸水率，更加減低 YI 值，使透明性更加提升。若鹵素原子的含量超過 40 質量%，則會有合成變得困難之情形。氟系取代基可存在於二胺或羧酸化合物之任一者中，亦可存在於兩者中。

【0051】 在本發明之一實施形態中，聚醯亞胺系高分子可藉由二胺與四羧酸化合物之聚縮合反應予以生成。在此聚縮合反應中，亦可存在醯亞胺化觸媒。醯亞胺化觸媒可列舉例如三丙基胺、二丁基丙基胺、乙基二丁基胺等脂肪族胺；N-乙基哌啶、N-丙基哌啶、N-丁基吡咯啶、N-丁基哌啶及 N-丙基六氫氮雜環庚烯等脂環式胺(單環式)；氮雜雙環[2.2.1]庚烷、氮雜雙環[3.2.1]辛烷、氮雜雙環[2.2.2]辛烷及氮雜雙環[3.2.2]壬烷等脂環式胺(多環式)；以

及 2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、3,4-環戊基并吡啶、5,6,7,8-四氫異喹啉及異喹啉等芳香族胺。

【0052】 二胺及四羧酸化合物的反應溫度並無特別限定，例如為 50 至 350℃。反應時間亦無特別限定，例如為 30 分鐘至 48 小時左右。視需要可在惰性環境或減壓條件下施行反應。此外，反應可在溶劑中施行，溶劑可列舉例如聚醯亞胺清漆的調製中所使用之下述溶劑。

【0053】 在本發明之一實施形態中，以聚醯亞胺膜的總質量作為基準，聚醯亞胺膜中之聚醯亞胺系高分子的含量較佳為 40 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，再佳為 70 質量%以上。由易於提高彎曲性之觀點而言，較佳係聚醯亞胺系高分子的含量為上述下限以上。另外，以聚醯亞胺膜的總質量作為基準，聚醯亞胺膜中之聚醯亞胺系高分子的含量通常為 100 質量%以下。

【0054】

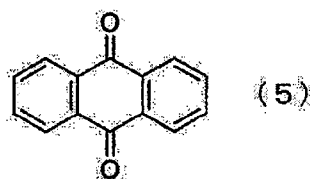
(上藍劑)

本發明之聚醯亞胺膜較佳係進一步含有著色劑，更佳係上藍劑。上藍劑為吸收可見光區域中，例如橙色至黃色等的波長區域的光，對色相進行調整之添加劑(染料、顏料)可列舉例如群青、紺青、鈷藍等無機系染料或顏料、例如酞青素系上藍劑、縮合多環系上藍劑等有機系染料或顏料等。上藍劑並無特別限定，由耐熱性、耐光性、溶解性之

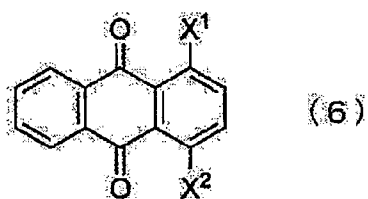
觀點而言，較佳為縮合多環系上藍劑，更佳為蒽醌系上藍劑。由耐熱性之觀點而言，上藍劑較佳係具有 220°C 以上的 1% 熱重量減少溫度。上藍劑的熱重量減少溫度可藉由使用熱重量測定(TG)，測定經以一定速度進行升溫時之試料的重量減少而獲得。1% 熱重量減少溫度可作為相對於進料重量，重量減少 1% 之溫度而求出。另外，在本說明書中，亦將 1% 熱重量減少溫度稱為「熱分解溫度」。

【0055】 縮合多環系上藍劑可列舉例如蒽醌系上藍劑、靛藍系上藍劑、酞青素系上藍劑。

【0056】 蒽醌系上藍劑為含有式(5)所示之蒽醌環之上藍劑：



蒽醌系上藍劑較佳係可列舉具有式(6)所示之一般式之化合物：

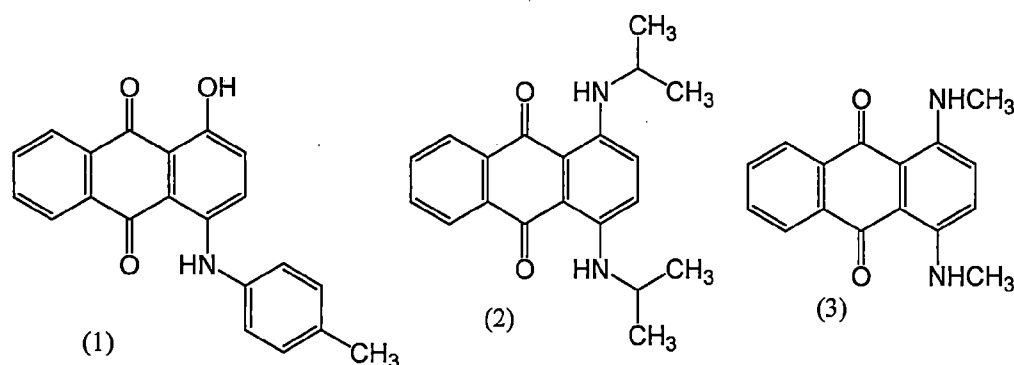


[式(6)中， X^1 表示 OH 、 NHR^1 或 NR^1R^2 ； X^2 表示 NHR^3 或 NR^3R^4 ； R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基，或經碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基取代之苯基]。

式(6)中之 X^1 及 X^2 可彼此相同，亦可不同。式(6)所示

之化合物較佳係式中之 X^1 及 X^2 中之至少 1 者具有經碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基取代之苯基，更佳係 X^1 或 X^2 具有經碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基取代之苯基。

【0057】 蒽醌系上藍劑更佳可列舉式(1)至式(3)所示之化合物。



【0058】 蒽醌系上藍劑亦能夠以市售品之形式取得。市售品可列舉例如 Plast Blue 8510、Plast Blue 8514、Plast Blue 8516、Plast Blue 8520、Plast Blue 8540、Plast Blue 8580、Plast Blue 8590(以上，皆為有本化學工業(股)製)等；例如 macro Rex Violet B、macro Rex Violet 3R、macro Rex Blue RR(以上，皆為 Bayer 製)等；例如 Diaresin Blue B、Diaresin Violet D、Diaresin Blue J、Diaresin Blue N(以上，皆為三菱化學(股)製)等；例如 Sumiplast Violet B、Sumiplast Blue OA、Sumiplast Blue GP、Sumiplast Turq. Blue G、Sumiplast Blue S、Sumiplast Green G(以上，皆為住友化學(股)製)等。

【0059】 靛藍系上藍劑為含有吲哚酚(indoxyl)或噻茛酚(thioindoxyl)之上藍劑。靛藍系上藍劑亦能夠以市售品之形式取得。市售品可列舉例如 Dystar Indigo 4B Coll

Liq、DyStar Indigo Coat、Dystar Indigo Vat(以上，皆為 DyStar 製)等。

【0060】 酞青素系上藍劑為含有 4 個酞酸鹽亞胺經氮原子交聯而得之環狀結構之上藍劑。酞青素系上藍劑亦能夠以市售品之形式取得。市售品可列舉例如 Chromofine Blue、Chromofine Green(以上，皆為大日精化(股)製)、Pigment Blue 15、Pigment Blue 16(以上，皆為東京化成工業(股)製)等。

【0061】 本發明之聚鹽亞胺膜由耐熱性、耐光性、溶解性之觀點而言，較佳係含有蒽醌系上藍劑，更佳係含有具有式(5)所示之結構之至少 1 種上藍劑，再佳係含有具有式(6)所示之結構之至少 1 種上藍劑，特佳係含有選自由式(1)至式(3)所示之化合物所組成群組之至少 1 種上藍劑。另外，式(1)至式(3)所示之化合物亦能夠以市售品之形式取得。市售品可列舉 Sumiplast Violet B(式(1)所示之化合物，熱分解溫度：277℃)、Sumiplast Blue OA(式(2)所示之化合物，熱分解溫度：248℃)及 Sumiplast Blue GP(式(3)所示之化合物，熱分解溫度：255℃)。

【0062】 上藍劑可單獨地使用 1 種，亦可併用 2 種以上。由將總光線穿透率維持較高之觀點而言，上藍劑的總使用量(摻合量)係以相對地減少者為佳，所使用之上藍劑的種類亦以較少者為佳。

【0063】 在本發明之聚鹽亞胺膜含有上藍劑之情況，由膜的成形加工性之觀點而言，上藍劑的 1%熱重量

減少溫度較佳為 220℃ 以上，更佳為 240℃ 以上。上藍劑的 1%熱重量減少溫度之測定方法係如上述。

【0064】 在本發明之聚醯亞胺膜含有上藍劑之情況，以聚醯亞胺膜的總質量作為基準，上藍劑的含量較佳為 5ppm 以上，更佳為 8ppm 以上，再佳為 10ppm 以上。在上藍劑的含量為上述下限以上之情況，易於使 YI 充分地降低，提升邊框部之白色印刷的辨識性，因而較佳。此外，上述含量較佳為 55ppm 以下，更佳為 50ppm 以下。在上藍劑的含量為上述上限以下之情況，易於在總光線穿透率不會過度降低之情形下兼顧邊框部之白色印刷的辨識性與整體辨識性，因而較佳。

【0065】 在聚醯亞胺膜或積層體含有上藍劑，包含至少 1 層含有上藍劑之層之情況，針對含有上藍劑之所有層算出針對含有上藍劑之各層，以該層的總質量作為基準，將上藍劑的添加量設為 $X(\text{ppm})$ 並將該層的厚度設為 $Y(\mu\text{m})$ 將算出之各層中之 X 與 Y 之積($X \times Y$)加以合計而得之值較佳為 300 至 4,500，更佳為 400 至 4,250，再佳為 500 至 4,000。若 X 與 Y 之積($X \times Y$)之合計為上述範圍內，則易於獲得具有所期望的黃色度 YI 之聚醯亞胺膜。

【0066】
(無機粒子)

本發明之聚醯亞胺膜由提高強度之觀點而言，係除了聚醯亞胺系高分子以外，亦可進一步含有無機粒子等無機材料。無機材料可列舉例如氧化鈦粒子、氧化鋁粒子、氧

化鋅粒子、氧化矽粒子等無機粒子；以及原矽酸四乙酯等 4 級烷氧基矽烷等矽化合物等。由用於製造聚醯亞胺膜之聚醯亞胺清漆的安定性之觀點而言，無機材料較佳為無機粒子，更佳為氧化矽粒子。氧化矽粒子可使用使氧化矽粒子分散於有機溶劑等中而得之氧化矽溶膠，亦可使用以氣相法所製造之氧化矽微粒子粉末，由於處理較容易，較佳係使用氧化矽溶膠。在此處，無機粒子彼此亦可藉由具有矽氧烷鍵之分子進行鍵結。

【0067】 無機粒子的平均一次粒徑較佳為 5 至 100nm，更佳為 10 至 100nm，再佳為 10 至 90nm，特佳為 20 至 80nm。由易於提高聚醯亞胺膜的透明性之觀點而言，較佳係無機粒子的平均一次粒徑為上述上限以下。此外，由易於在無機粒子的凝集力不會過度提高之情形下進行操作之觀點而言，較佳係無機粒子的平均一次粒徑為上述下限以上。在此處，聚醯亞胺膜中可包含之無機材料的平均一次粒徑可藉由利用穿透型電子顯微鏡測定定向徑之 10 點之平均值而予以決定。另外，形成聚醯亞胺膜之前之無機粒子的粒度分佈可使用市售的雷射繞射式粒度分佈計予以測定。

【0068】 在聚醯亞胺膜包含無機材料之情況，以聚醯亞胺膜的總質量作為基準，聚醯亞胺膜中之無機材料的含量較佳為 0 質量%以上且 90 質量%以下，更佳為 0 質量%以上且 60 質量%以下，再佳為 0 質量%以上且 40 質量%以下。若無機材料的含量為上述範圍內，則有易於兼顧聚

醯亞胺膜的透明性及機械物性之傾向。

【0069】 在本發明之一實施態樣中，本發明之聚醯亞胺膜含有氧化矽粒子。若含有氧化矽粒子，則易於提升機械強度，例如彈性模數或耐彎曲性等。氧化矽粒子的平均一次粒徑較佳為 5nm 以上，更佳為 10nm 以上，再佳為 15nm 以上，特佳為 20nm 以上，且較佳為 100nm 以下，更佳為 80nm 以下，再佳為 60nm 以下，特佳為 40nm 以下。若氧化矽粒子的平均一次粒徑為上述範圍，則可抑制氧化矽粒子的凝集，減低聚醯亞胺膜的濁度(haze)及黃色度(YI 值)。另外，氧化矽粒子的平均一次粒徑可藉由例如 BET 法予以測定。相對於聚醯亞胺膜的質量，氧化矽粒子的含量通常為 0.1 質量%以上，較佳為 1 質量%以上，更佳為 5 質量%以上，再佳為 10 質量%以上，特佳為 20 質量%以上，且較佳為 60 質量%以下，更佳為 50 質量%以下。若氧化矽粒子的含量為上述下限以上，則易於提升彈性模數或耐彎曲性，此外，若氧化矽粒子的含量為上述上限以下，則易於更加減低濁度及黃色度(YI 值)。

【0070】

(紫外線吸收劑)

聚醯亞胺膜亦可含有 1 種或 2 種以上之紫外線吸收劑。紫外線吸收劑可適宜選自在樹脂材料的領域中通常被用作紫外線吸收劑者。紫外線吸收劑亦可包含吸收 400nm 以下的波長的光之化合物。紫外線吸收劑可列舉例如選自由二苯基酮系化合物、水楊酸酯系化合物、苯并三唑系化

合物及三吡系化合物所組成群組之至少 1 種化合物。聚醯亞胺樹脂的劣化會因聚醯亞胺膜含有紫外線吸收劑而受到抑制，因而可提高聚醯亞胺膜的辨識性。

【0071】 在本說明書中，所謂的「系化合物」係指被標註為該「系化合物」之化合物及其衍生物。舉例而言，所謂的「二苯基酮系化合物」係指二苯基酮以及具有作為母體骨架之二苯基酮及鍵結於二苯基酮之取代基之化合物。

【0072】 在聚醯亞胺膜含有紫外線吸收劑之情況，相對於聚醯亞胺膜的總質量，紫外線吸收劑的含量較佳為 1 質量%以上，更佳為 2 質量%以上，再佳為 3 質量%以上，且較佳為 10 質量%以下，更佳為 8 質量%以下，再佳為 6 質量%以下。若紫外線吸收劑為上述範圍內，則特別有效地提高聚醯亞胺膜的耐候性，同時可獲得透明性較高的聚醯亞胺膜。

【0073】
(其他添加劑)

聚醯亞胺膜在無損透明性、彎曲性及相位差性之範圍中，亦可進一步含有其他添加劑。其他添加劑可列舉例如抗氧化劑、離型劑、安定劑、上藍劑、難燃劑、pH 調整劑、氧化矽分散劑、潤滑劑、增黏劑及調平劑等。

【0074】 相對於聚醯亞胺膜的質量，其他添加劑的含量較佳為 0 質量%以上且 20 質量%以下，更佳為 0 質量%以上且 10 質量%以下。

【0075】

(厚度)

本發明之聚醯亞胺膜的厚度係只要黃色度 YI 在 $0 < YI < 1.0$ 的範圍中即可，可視用途而適宜地調整。聚醯亞胺膜的厚度較佳為 20 至 200 μm ，更佳為 25 至 150 μm ，再佳為 30 至 100 μm ，特佳為 50 至 100 μm 。另外，在本發明中，厚度可藉由接觸式數位指示器予以測定。厚度為上述下限以上係易於提升作為膜之操作性，易於提高鉛筆硬度等，因而較佳。此外，厚度為上述上限以下係易於提高膜的彎曲耐性，因而較佳。

【0076】

(總光線穿透率)

本發明之聚醯亞胺膜按照 JIS K 7105：1981 之總光線穿透率較佳為 88.0%以上，更佳為 88.5%以上，再佳為 89.0%以上，特佳為 89.5%以上，極佳為 90.0%以上。若聚醯亞胺膜的總光線穿透率為上述下限以上，則將聚醯亞胺膜安裝於影像顯示裝置時，可確保充分的辨識性。另外，聚醯亞胺膜的總光線穿透率之上限值通常為 100%以下。總光線穿透率較佳係在上述膜的厚度之範圍中為 88.0%以上，更佳係以 50 至 100 μm 的厚度進行測定時顯示出上述數值。

【0077】

(辨識性)

關於本發明之聚醯亞胺膜，黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ ，

因而在使用作為具有經施加白色印刷之邊框部之可撓性顯示器之前面板材料之情況下辨識性優異。辨識性評估係辨識者在照射強度 1000 至 2000lx(勒克司(lux))下，自 1m 及 2m 的視距離觀看試料，並將邊框部的白色色相以 4 個階段進行評估。關於聚醯亞胺膜的辨識性，若為 50 至 100 μ m 的厚度的聚醯亞胺膜，黃色度 YI 為 0.01 以上，且上述總光線穿透率為 89.0%以上，則以目視觀察將該膜設置於市售的經白邊框印刷之顯示器時之色調時，會傾向於白邊框看起來呈白色，再者，可正確地認出文字。再者，若為 50 至 100 μ m 的厚度的聚醯亞胺膜，黃色度 YI 為 0.01 以上，且上述總光線穿透率為 90.0%以上，則以目視觀察將該膜設置於市售的經白邊框印刷之顯示器時之色調時，會傾向於白邊框看起來呈白色，再者，可明確地認出文字。

在聚醯亞胺膜的黃色度 YI 為 1 以上之情況，或為 0 以下之情況，即便總光線穿透率為 89.0%以上，以目視觀察將該膜設置於市售的經白邊框印刷之顯示器時之色調時，亦會傾向於以帶有黃色之白色或帶有藍色之白色辨識出白邊框。

【0078】

(層構成)

本發明之聚醯亞胺膜的層構成並無特別限定，可為單層，亦可為 2 層以上的多層。在聚醯亞胺膜為多層的構成之情況，亦可包含 2 層以上含有上藍劑之層。由影像顯示裝置的薄膜化或經濟性之觀點而言，較佳係在 1 個層中含

有上藍劑及聚醯亞胺系高分子，具體而言，更佳為含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之單層，或至少具有含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之層之積層體。此外，由耐衝擊特性之觀點而言，本發明之聚醯亞胺膜較佳係具有 2 層以上的多層結構，更佳為至少具有含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之層之積層體，或至少具有含有聚醯亞胺系高分子之基材層及含有上藍劑之色相調整層之積層體，再佳為至少具有含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之層之積層體。形成含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之層時，係在含有聚醯亞胺系高分子之溶媒中添加上藍劑以調製清漆，並塗覆清漆，使清漆中所包含之溶媒乾燥而對膜進行製膜。在此處，通常的上藍劑在使溶媒自清漆中乾燥之膜製膜時，大多會伴隨著熱分解等而劣化。因此，由使 1 個層含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子而易於在單層中達成色相調整層的機能之觀點而言，較佳係使用具有至少 200℃ 以上的熱分解溫度之上藍劑。由影像顯示裝置的薄膜化或經濟性之觀點而言，較佳為在 1 個層中含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之聚醯亞胺膜。

【0079】

[聚醯亞胺積層體]

本發明之聚醯亞胺膜亦可為進一步使 1 種以上機能層積層於上述層構成的聚醯亞胺膜而得之聚醯亞胺積層體。在本說明書中，在僅稱為「聚醯亞胺膜」之情況，可為上述層構成的聚醯亞胺膜及聚醯亞胺積層體中之任一者均

可。機能層可列舉硬塗層、紫外線吸收層、黏著層、折射率調整層、底塗層等具有各種機能之層。機能層的厚度可依積層於聚醯亞胺膜之機能層的種類而調整成適宜的厚度。聚醯亞胺膜亦可具備單數或複數機能層。此外，1 個機能層亦可具有複數種機能。舉例而言，在本發明之聚醯亞胺膜為單層構成之情況，可使上述機能層形成於單層的聚醯亞胺膜上，而獲得多層構成的聚醯亞胺積層體。此外，在本發明之聚醯亞胺膜至少具有上述基材層及色相調整層之情況，亦可在上述硬塗層、紫外線吸收層、黏著層、折射率調整層、底塗層等具有各種機能之機能層中添加上藍劑，而將此等機能層作為色相調整層。此外，在本發明之聚醯亞胺膜至少具有上述基材層及色相調整層之情況，亦可進一步使機能層積層於此。

【0080】 硬塗層較佳係配置於聚醯亞胺膜的辨識側表面。硬塗層的厚度可設為例如 $2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。硬塗層可為單層結構，亦可為多層結構。硬塗層係包含硬塗層樹脂而成，硬塗層樹脂可列舉例如丙烯酸系樹脂、環氧系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、氯化苄基系樹脂、乙烯系樹脂或聚矽氧系樹脂或者此等之混合樹脂等紫外線硬化型、電子束硬化型或熱硬化型樹脂。特定而言，由表面硬度等機械物性及工業上之觀點而言，硬塗層較佳係包含丙烯酸系樹脂。

【0081】 丙烯酸系樹脂可列舉胺基甲酸酯丙烯酸酯、胺基甲酸酯甲基丙烯酸酯(以下，丙烯酸酯及／或甲基丙烯酸酯係記載為(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸烷酯、

酯(甲基)丙烯酸酯及環氧(甲基)丙烯酸酯以及其聚合物及共聚物等。具體而言，可列舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯及新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯以及其聚合物及共聚物等。

【0082】 紫外線吸收層為具有紫外線吸收機能之層，其係由例如選自紫外線硬化型透明樹脂、電子束硬化型透明樹脂及熱硬化型透明樹脂之主材以及分散於此主材中之紫外線吸收劑所構成。藉由設置紫外線吸收層作為機能層，可輕易地抑制光照射所引發之黃色度的變化。紫外線吸收層的厚度可設為例如 $2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

【0083】 黏著層為具有黏著性機能之層，係具有使聚醯亞胺膜或聚醯亞胺積層體接著於其他構件之機能。黏著層的形成材料可使用通常所知者。舉例而言，可使用熱硬化性樹脂組成物或光硬化性樹脂組成物。

【0084】 黏著層亦可由包含具有聚合性官能基之成分之樹脂組成物所構成。在此情況，藉由將聚醯亞胺膜或聚醯亞胺積層體密接於其他構件後再使構成黏著層之樹脂組成物進行聚合，即可實現牢固的接著。聚醯亞胺膜或聚醯亞胺積層體與黏著層之接著強度可為 $0.1\text{N}/\text{cm}$ 以上或 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上。

【0085】 黏著層亦可包含熱硬化性樹脂組成物或光

硬化性樹脂組成物作為材料。在此情況，藉由事後供給能量即可使樹脂組成物高分子化並使硬化。

【0086】 黏著層亦可為稱為感壓型接著劑(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)之藉由按壓而貼著於對象物之層。感壓型接著劑可為屬於「於常溫具有黏著性，以較輕的壓力接著於被貼材之物質」(JIS K6800)之黏著劑，亦可為屬於「將特定成分內包於保護被膜(微膠囊)中，直至藉由適當的手段(壓力、熱等)破壞被膜為止可保持安定性之接著劑」(JIS K6800)之膠囊型接著劑。

【0087】 折射率調整層為具有折射率調整機能之層，係具有與聚醯亞胺膜不同的折射率，可對具有該調整層之聚醯亞胺積層體賦予指定折射率之層。折射率調整層可為例如含有經適宜選擇之樹脂以及視情況進一步含有顏料之樹脂層，亦可為金屬的薄膜。

【0088】 調整折射率之顏料可列舉例如氧化矽、氧化鋁、氧化銻、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯及氧化鉭。顏料的平均粒徑可為 $0.1\mu\text{m}$ 以下。藉由將顏料的平均粒徑設為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，可防止穿透折射率調整層之光的漫射，防止透明度的降低。

【0089】 折射率調整層中所使用之金屬可列舉例如氧化鈦、氧化鉭、氧化鋯、氧化鋅、氧化錫、氧化矽、氧化銮、氮氧化鈦、氮化鈦、氮氧化矽、氮化矽等金屬氧化物或金屬氮化物。

【0090】 在聚醯亞胺膜與機能層之間為了提高此等

層間之密接性等目的可配置底塗層。在機能層配置於聚醯亞胺膜的兩表面之情況，可僅在聚醯亞胺膜與其中一機能層之間配置底塗層，亦可在聚醯亞胺膜與其中一機能層之間以及聚醯亞胺膜與另一機能層之間兩者均配置底塗層。底塗層的厚度可設為 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。

【0091】 底塗層為由底塗劑所形成之層，可提高聚醯亞胺膜與硬塗層之密接性。底塗層中所包含之化合物亦可與聚醯亞胺膜中所包含之聚醯亞胺系高分子等在界面進行化學鍵結。

【0092】 底塗劑例如有紫外線硬化型、熱硬化型或 2 液硬化型環氧系化合物的底塗劑。底塗劑亦可為聚醯胺酸。該等適合用於提高聚醯亞胺膜與硬塗層之密接性。

【0093】 底塗劑亦可包含矽烷偶合劑。矽烷偶合劑亦可藉由縮合反應與聚醯亞胺膜中可包含之矽化合物進行化學鍵結。特定而言，矽烷偶合劑可適合地使用在聚醯亞胺膜中可包含之矽化合物的摻合比高之情況。

【0094】 矽烷偶合劑為具有烷氧基矽烷基之化合物，該烷氧基矽烷基具有矽原子以及共價鍵結於該矽原子之 1 至 3 個烷氧基。較佳為包含 2 個以上烷氧基共價鍵結於矽原子之結構之化合物，更佳為包含 3 個烷氧基共價鍵結於矽原子之結構之化合物。上述烷氧基可列舉例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基等。該等之中，甲氧基、乙氧基可提高與矽材料之反應性，因而較佳。

【0095】 矽烷偶合劑較佳係具有與聚醯亞胺膜及硬塗層之親和性較高的取代基。由與聚醯亞胺膜中所包含之聚醯亞胺系高分子之親和性之觀點而言，矽烷偶合劑之取代基較佳為環氧基、胺基、脲基或異氰酸酯基。在硬塗層包含(甲基)丙烯酸酯類之情況，若底塗層中可使用之矽烷偶合劑具有環氧基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、胺基或苯乙炔基，則親和性會提高，故而較佳。此等之中，具有選自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基及胺基之取代基之矽烷偶合劑顯示出與聚醯亞胺膜及硬塗層之親和性優異之傾向，因而較佳。

【0096】 由製造之觀點而言，上述之機能層較佳係在硬塗層及／或底塗層添加上藍劑，而將此等機能層作為色相調整層為佳。從而，在此實施形態中，色相調整層較佳係含有針對上述硬塗層及／或底塗層所記載之樹脂及其他成分，更佳係含有針對硬塗層所記載之樹脂及其他成分。在本發明之聚醯亞胺膜至少具有基材層及色相調整層之本發明之一實施形態中，以色相調整層中所包含之樹脂成分，較佳為硬塗層形成成分，更佳為丙烯酸系樹脂作為基準，色相調整層中所包含之上藍劑的含量較佳為 100ppm 以上，更佳為 300ppm 以上，再佳為 500ppm 以上。由於上藍劑的含量為上述下限以上之情況，可將硬塗層的厚度納入適切的範圍，因而較佳。此外，上述含量較佳為 4,000ppm 以下，更佳為 3,000ppm 以下，再佳為 2,500ppm 以下。由於上藍劑的含量為上述上限以下之情況，可維持較高的穿

透率，因而較佳。

【0097】

[製造方法]

針對本發明之聚醯亞胺膜之製造方法之一例進行說明。

【0098】 在本發明之一實施形態中，聚醯亞胺膜可藉由例如包含以下步驟之製造方法予以製造：

(a)將包含聚醯亞胺系高分子之液(聚醯亞胺清漆)塗佈於基材而形成塗膜之步驟(塗佈步驟)；以及

(b)使所塗佈之液(聚醯亞胺清漆)乾燥而形成聚醯亞胺膜之步驟(膜形成步驟)。

步驟(a)及(b)通常可依此順序施行。

【0099】 在塗佈步驟中，首先調製包含聚醯亞胺系高分子之液(聚醯亞胺清漆)。為了調製聚醯亞胺清漆，將前述四羧酸化合物、前述二胺以及視需要之其他成分加以混合並使進行反應而調製聚醯亞胺混合液。藉由在此聚醯亞胺混合液中添加溶劑、視需要之上述上藍劑、紫外線吸收劑及其他添加劑，進行攪拌，而調製包含聚醯亞胺系高分子之液(聚醯亞胺清漆)。亦可使用所購入之聚醯亞胺系高分子等的溶液或所購入之固體的聚醯亞胺系高分子等的溶液來代替聚醯亞胺混合液。

【0100】 聚醯亞胺清漆的調製中所使用之溶劑只要能夠溶解聚醯亞胺系高分子即無特別限定。該種溶劑可列舉例如 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺系溶

劑； γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯系溶劑；二甲基砜、二甲基亞砜、環丁砜等含硫系溶劑；碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯系溶劑；以及該等之組合(混合溶劑)。此等溶劑之中，較佳為醯胺系溶劑或內酯系溶劑。此外，在聚醯亞胺清漆中亦可包含水。

【0101】 其次，藉由例如公知的捲對捲(roll-to-roll)或批次方式，使用聚醯亞胺清漆在樹脂基材、SUS 帶或玻璃基材等基材上，藉由流涎成形等形成塗膜。

【0102】 在膜形成步驟中，可藉由將塗膜進行乾燥，自基材剝離，而形成聚醯亞胺膜。亦可在剝離後進一步施行將聚醯亞胺膜進行乾燥之乾燥步驟。塗膜的乾燥通常可於 50 至 350℃ 的溫度施行。視需要亦可在惰性環境或減壓條件下施行塗膜的乾燥。

【0103】 亦可在聚醯亞胺膜的至少其中一表面，進行施加表面處理之表面處理步驟。表面處理可列舉例如 UV 臭氧處理、電漿處理及電暈放電處理。

【0104】 樹脂基材之例可列舉 PET 膜、PEN 膜、聚醯亞胺膜及聚醯胺醯亞胺膜等。該等之中，由耐熱性優異之觀點而言，較佳為 PET 膜、PEN 膜、聚醯亞胺膜及聚醯胺醯亞胺膜。再者，由與聚醯亞胺膜之密接性及成本之觀點而言，更佳為 PET 膜。

【0105】 在本發明之聚醯亞胺膜為含有聚醯亞胺系高分子及上藍劑之單層之情況，該種層可藉由使用在上述包含聚醯亞胺系高分子之液(聚醯亞胺清漆)中進一步添加

至少 1 種上藍劑所獲得之聚醯亞胺清漆，與上述同樣地進行而製造。在此處，通常的上藍劑在使溶媒自清漆中乾燥之膜製膜時，大多會伴隨著熱分解等劣化。因此，在 1 個層中含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之本發明之一較佳態樣中，較佳係使用具有至少 220℃ 以上的熱分解溫度之上藍劑。

【0106】 在本發明之聚醯亞胺膜為至少具有含有聚醯亞胺系高分子及上藍劑之層之積層體之情況，該種積層體例如將在上述包含聚醯亞胺系高分子之液(聚醯亞胺清漆)中進一步添加至少 1 種上藍劑所獲得之聚醯亞胺清漆塗覆於上述基材上即可製造為積層體，或者亦可藉由將依上述之方式所獲得之含有聚醯亞胺系高分子及上藍劑之單層貼合於另一層，或將上述之機能層設置於該單層而予以製造。在此態樣中，由於在 1 個層中含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子，因而較佳係使用具有至少 220℃ 以上的熱分解溫度之上藍劑。

【0107】 在本發明之聚醯亞胺膜為至少具有含有聚醯亞胺系高分子之基材層及含有上藍劑之色相調整層之積層體之情況，該等積層體可藉由例如以下步驟予以製造：

(c)在聚醯亞胺膜上，塗佈含有上藍劑之組成物(在以下亦稱為「上藍劑組成物」)而形成塗膜之步驟(塗膜形成步驟)。

【0108】 在塗膜形成步驟中，首先調製上藍劑組成物。舉例而言，上藍劑組成物可含有上述硬塗層樹脂以及

視需要之光聚合起始劑、有機溶劑及／或無機氧化物，可藉由將此等成分進行混合而予以調製。在此情況，含有上藍劑之色相調整層亦一併持有硬塗層的機能。在此實施形態中，光聚合起始劑可列舉例如苯偶姻系化合物、二苯基酮系化合物、烷基苯酮系化合物、醯基磷氧化物系化合物、三吡系化合物、鎂鹽及鎢鹽等。有機溶劑可列舉例如乙醇、乙二醇、異丙醇及丙二醇等醇溶劑；醋酸乙酯及 γ -丁內酯等酯溶劑；丙酮、甲基乙基酮及環戊酮等酮溶劑；戊烷等脂肪族烴溶劑；以及甲苯及二甲苯等芳香族烴溶劑。光聚合起始劑及／或有機溶劑可單獨地使用，亦可組合使用 2 種以上。此外，硬塗層組成物亦可包含上述其他添加劑。

【0109】 其次，在聚醯亞胺膜上塗佈上藍劑組成物而形成塗膜。聚醯亞胺膜及塗膜之形成順序可相反，亦可在基材上塗佈上藍劑組成物而形成塗膜後，在該塗膜上形成聚醯亞胺膜的塗膜。此外，亦可使用公知的接著劑及／或黏著劑貼合於聚醯亞胺膜。

【0110】 亦可施行聚醯亞胺膜上所形成之塗膜的乾燥。塗膜的乾燥可藉由於溫度 50 至 150℃ 使溶劑蒸發而施行，乾燥時間通常為 30 至 180 秒。亦可在大氣下、惰性環境下或減壓條件下使其乾燥。

【0111】 在硬化步驟中，對塗膜(樹脂組成物)照射高能量線(活性能量線)使塗膜硬化而形成色相調整層。照射強度係依上藍劑組成物的組成而適宜決定，並無特別限定，惟較佳為在對光聚合起始劑的活化有效的波長區域的

照射。照射強度較佳為 0.1 至 $6,000\text{mW}/\text{cm}^2$ ，更佳為 10 至 $1,000\text{mW}/\text{cm}^2$ ，再佳為 20 至 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 。若照射強度為前述範圍內，則可確保適當的反應時間，可抑制由於來自光源輻射之熱及硬化反應時之放熱所引發之樹脂的黃變或劣化。照射時間只要依硬塗層組成物的組成而適宜選擇即可，並無特別限制，以前述照射強度與照射時間之積所表示之累積光量較佳係以成為 10 至 $10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳係成為 50 至 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，再佳係成為 80 至 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之方式進行設定。若累積光量為前述範圍內，則可充分量的產生源自光聚合起始劑之活性種，而使硬化反應更確實地進行，此外，照射時間不會變得過長，可維持良好的生產性。此外，藉由經歷此範圍中之照射步驟，可進一步提高色相調整層的硬度，因而實屬有用。

【0112】 另外，在藉由高能量線的照射而使光硬化性接著劑硬化之情況，較佳係在例如聚醯亞胺膜的相位差或透明性等光學機能不會降低之條件下施行硬化。

【0113】

[影像顯示裝置]

本發明之聚醯亞胺膜係有用於作為影像顯示裝置之前面板，特定而言，可撓性顯示器之前面板(視窗膜)。在本發明之另一實施形態中，亦提供具備本發明之聚醯亞胺膜之影像顯示裝置，特別是可撓性顯示器。有關本實施形態之可撓性顯示器具有例如可撓性機能層；以及重疊於可撓性機能層發揮作為前面板機能之上述聚醯亞胺膜。即，

可撓性顯示器之前面板係配置於可撓性機能層之上之辨識側。該前面板具有保護可撓性機能層之機能。

【0114】 影像顯示裝置可列舉電視、智慧型手機、行動電話、汽車導航器、平板 PC、攜帶型遊戲機、電子紙、指示器、佈告板、鐘錶及智慧型手機等可穿戴式裝置等。可撓性顯示器係具有可撓特性之所有影像顯示裝置。

【0115】 此種影像顯示裝置，特別是可撓性顯示器可有利地用作電視、智慧型手機、行動電話、汽車導航器、平板 PC、攜帶型遊戲機、電子紙、指示器、佈告板、鐘錶及智慧型手機等可穿戴式裝置等。由於此影像顯示裝置具有可撓特性，同時具有指定範圍的黃色度 YI，因而在例如使用作為具有經施加白色印刷之邊框部之可撓性顯示器之前面板材料之情況下辨識性優異。

[實施例]

【0116】 以下，藉由實施例進一步詳細地說明本發明。例中之「%」及「份」在沒有特別註記之前提下，係意味質量%及質量份。首先，針對評估方法進行說明。

【0117】

< 總光線穿透率測定 >

按照 JIS K7105：1981，藉由 Suga 試驗機公司製之全自動直讀濁度計算器 HGM-2DP 測定樣品的總光線穿透率。

【0118】

< 重量平均分子量的測定 >

凝膠滲透層析(GPC)測定

(1)前處理方法

使試料溶解於 γ -丁內酯(GBL)中而製成 20 質量%溶液後，以 DMF 溶離液稀釋成 100 倍，將經 0.45 μ m 膜過濾器過濾者作為測定溶液。

(2)測定條件

管柱：TSKgel Super AWM-H $\times$ 2 + Super AW2500 $\times$ 1(6.0mm I.D. $\times$ 150mm $\times$ 3 根)

溶離液：DMF(添加 10mM 的溴化鋰)

流量：0.6mL／分鐘

檢測器：RI 檢測器

管柱溫度：40 $^{\circ}$ C

注入量：20 μ L

分子量標準：標準聚苯乙烯

【0119】

<黃色度(YI 值)的測定>

按照 JIS K 7373：2006，使用日本分光(股)製之紫外可見近紅外分光光度計 V-670 測定試料的黃色度(Yellow Index：YI 值)。在無試料之狀態下施行背景測定後，將試料設於樣品固定器，並施行對 300 至 800nm 的光之穿透率測定，求出 3 個刺激值(x、y、z)。基於下述式算出 YI 值。

[數 2]

$$YI=100 \times (1.2769x - 1.0592z) / y$$

【0120】

<白色色相的辨識性評估>

針對所製作之膜，將以目視觀察將膜設置於市售的經白邊框印刷之顯示器時之色調時之辨識性示於表 1。辨識性的判定係辨識者在照射強度 1000 至 2000lx(勒克司)下，自 1m 及 2m 的視距離觀看試料，並對邊框部的白色色相以 4 個階段進行評估。文字的辨識性，係將文字看起來明確之情況定為「非常良好」，將相較於「非常良好」而言較不明確但可正確地認出文字之情況定為「良好」，以及將無法正確地認出或難以認出文字之情況定為「差」。

◎：白邊框看起來呈白色，顯示器中所顯示之文字的辨識性非常良好。

○：白邊框看起來呈白色，顯示器中所顯示之文字的辨識性良好。

△：白邊框明顯著色而稱不上白色，但文字的辨識性良好。

x：白邊框明顯著色而稱不上白色，文字的辨識性亦差。

【0121】

[製造例 1]含有聚醯亞胺系高分子(1)之聚醯亞胺清漆(1)的製造

在氮環境下，在已連接真空泵且安裝有溶媒捕集器及過濾器之反應容器中，投入 1.25g 的異喹啉。其次，在反應容器中投入 γ -丁內酯(GBL)375.00g 及 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯基(TFMB)104.12g，將混合物攪拌使其溶解。再者，將 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)145.88g 加至反應容器中後，一面攪拌混合物一面在油浴中開始升溫。

所加入之 TFMB 與 6FDA 之莫耳比為 1.00 : 0.99，混合物中之單體濃度為 40 質量%。在反應容器的內溫到達 80℃ 之後減壓至 650mmHg，繼而升溫至內溫 180℃。內溫到達 180℃ 後，進一步施行 4 小時加熱攪拌。然後，復壓至大氣壓，將內溫冷卻至 155℃，獲得聚醯亞胺溶液。於 155℃ 加入 GBL 而調製聚醯亞胺的固形份為 24 質量%之均勻溶液，然後，自反應容器中取出為均勻溶液之聚醯亞胺清漆(1)。針對所獲得之聚醯亞胺清漆中之聚醯亞胺，施行 GPC 測定，結果重量平均分子量為 360,000。此外，聚醯亞胺的氟原子含量為 31.3 質量%。

【0122】

[製造例 2]含有聚醯亞胺系高分子(2)之聚醯亞胺清漆(2)之製造

使用三菱氣體化學(股)製之「Neopulim(註冊商標)C6A20」作為聚醯亞胺清漆(2)。「Neopulim C6A20」係在 γ -丁內酯溶媒中含有 22 質量%的聚醯亞胺系高分子(2)。

【0123】

[製造例 3]含有聚醯亞胺系高分子(3)之聚醯亞胺清漆(3)的製造

在氮環境下，在具備攪拌翼之 1L 可分離式燒瓶中，加入 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯基(TFMB)40.00g (124.91mmol)及 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)682.51g，一面於室溫進行攪拌一面使 TFMB 溶解於 DMAc 中。其次，在燒瓶中添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸二酐(6FDA)16.78g

(37.77mmol)，於室溫攪拌 3 小時。然後，添加 4,4'-氧基雙(苯甲醯氯)(OBBC)3.72g(12.59mmol)，接著添加對酞醯氯(TPC) 15.34g(75.55mmol)至燒瓶中，於室溫攪拌 1 小時。接著，在燒瓶中加入 4-甲基吡啶 8.21g(88.14mmol)及醋酸酐 15.43g(151.10mmol)，於室溫攪拌 30 分鐘後，使用油浴升溫至 70℃，進一步攪拌 3 小時，獲得含有聚醯亞胺系高分子(3)之聚醯亞胺清漆(3)。

將所獲得之聚醯亞胺清漆(3)冷卻至室溫，以絲狀投入大量的甲醇中，取出所析出之沉澱物，於甲醇浸漬 6 小時後，以甲醇洗淨。其次，於 100℃施行沉澱物的減壓乾燥，獲得重量平均分子量 M_w 為 430,000 之聚醯亞胺系高分子(3)。與實施例 1 同樣操作測定重量平均分子量。聚醯亞胺的氟原子含量為 26 質量%。

【0124】

[實施例 1]

在製造例 1 中所獲得之聚醯亞胺清漆(1)200.00g 中，加入 GBL 18.40g 及 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)11.82g、Sumiplast Violet B(式(1)所示之化合物)1.50mg(相對於聚醯亞胺清漆中之固形份而言為 31ppm)並進一步進行稀釋。使用經稀釋之聚醯亞胺清漆，在 PET(聚對酞酸乙二酯)膜上藉由流涎成形將塗膜予以成形。然後，藉由於 50℃加熱 30 分鐘，於 140℃加熱 10 分鐘將塗膜乾燥，將塗膜自 PET 膜剝離。然後，將塗膜於 200℃加熱 40 分鐘而獲得具有 80 μ m 厚度之聚醯亞胺膜。

【0125】

[實施例 2]

除了將上藍劑的添加量設為 0ppm 以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。然後，在聚醯亞胺膜上，在 AICA 公司製 Z-624 24.0g 中加入 Sumiplast Violet B(式(1)所示之化合物)12.0mg(相對於 Z-624 中之固形份而言為 500ppm)，並以使乾燥後之厚度成為 5 μ m 之方式，使用線棒進行塗佈，形成塗膜。使所獲得之塗膜於 120℃ 乾燥 1 分鐘後，以紫外線照射量 500mJ/cm² 照射紫外線而使塗膜硬化，形成厚度 5 μ m 的硬塗層。

【0126】

[比較例 1]

除了將上藍劑的添加量設為 0.63ppm 以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。

【0127】

[比較例 2]

除了將上藍劑的添加量設為 10ppm 以外，與實施例 2 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。

【0128】

[實施例 3]

除了使用 Sumiplast Blue OA(式(2)所示之化合物)來代替 Sumiplast Violet B，並將上藍劑的添加量設為 50ppm 以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。藉由將依此方式所獲得之聚醯亞胺膜於 200℃ 加熱 40 分鐘，而獲得

具有 50 μ m 厚度之聚醯亞胺膜。

【0129】

[實施例 4]

除了使用 Sumiplast Blue GP(式(3)所示之化合物)來代替 Sumiplast Violet B，並將上藍劑的添加量設為 50ppm 以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。藉由將依此方式所獲得之聚醯亞胺膜於 200℃ 加熱 40 分鐘，而獲得具有 50 μ m 厚度之聚醯亞胺膜。

【0130】

[實施例 5]

除了將上藍劑的添加量設為 10ppm 以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。藉由將依此方式所獲得之聚醯亞胺膜於 200℃ 加熱 40 分鐘，而獲得具有 50 μ m 厚度之聚醯亞胺膜。

【0131】

[實施例 6]

除了將上藍劑的添加量設為 47ppm，並使用製造例 2 中所獲得之聚醯亞胺系高分子來代替製造例 1 中所獲得之聚醯亞胺系高分子以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。

【0132】

[比較例 3]

除了將上藍劑的添加量設為 63ppm 以外，與實施例 6 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。

【0133】

[比較例 4]

除了將上藍劑的添加量設為 0.63ppm 以外，與實施例 6 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。

【0134】

[實施例 7]

將為聚醯亞胺清漆(2)之三菱氣體化學(股)製「Neopulim C6A20」(γ -丁內酯溶媒，22 質量%)、將固形份濃度 30 質量%的氧化矽粒子(平均一次粒徑 23nm)分散於 γ -丁內酯中而得之溶液以及 Sumiplast Violet B 38ppm 加以混合，攪拌 30 分鐘，獲得聚醯亞胺清漆(2')。在此處，將氧化矽粒子的固形份與聚醯亞胺系高分子的固形份之質量比設為 30 : 70。

其次，在 PET(聚對酞酸乙二酯)膜上藉由流涎成形將塗膜予以成形。然後，藉由於 50℃ 加熱 30 分鐘，於 140℃ 加熱 10 分鐘將塗膜乾燥，將塗膜自 PET 膜剝離。然後，藉由將塗膜於 200℃ 加熱 40 分鐘而獲得具有 80 μ m 厚度之聚醯亞胺膜。

【0135】

[實施例 8]

除了將上藍劑的添加量設為 50ppm 以外，與實施例 7 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。

【0136】

[實施例 9]

將製造例 3 中所獲得之聚醯亞胺系高分子(3)粉末 20g、 γ -丁內酯 272.093g、固形份濃度 30 質量%的氧化矽粒子(平均一次粒徑 27nm)分散於 γ -丁內酯中而得之溶液 66.534g 以及 Sumiplast Violet B 2.00mg(相對於聚醯亞胺清漆中之固形份而言為 50ppm)加以混合，攪拌 30 分鐘，獲得聚醯亞胺清漆(3')。在此處，將氧化矽粒子的固形份與聚醯亞胺系高分子的固形份之質量比設為 50:50。其次，在 PET(聚對酞酸乙二酯)膜上藉由流涎成形將塗膜予以成形。然後，藉由於 50℃ 加熱 30 分鐘，於 140℃ 加熱 10 分鐘將塗膜乾燥，將塗膜自 PET 膜剝離。然後，藉由將塗膜於 200℃ 加熱 40 分鐘而獲得具有 50 μ m 厚度之聚醯亞胺膜。

【0137】

[比較例 5]

除了將上藍劑的添加量設為 0.63ppm 以外，與實施例 7 同樣地進行，獲得聚醯亞胺膜。

【0138】

[參考例 1]

除了使用銅酞青素(DIC(股)製，製品名 FASTOGEN Blue CA5380)1.417mg(相對於聚醯亞胺清漆中之固形份而言為 50ppm)來代替 Sumiplast Violet B 以外，與實施例 9 同樣地進行，獲得具有 50 μ m 厚度之聚醯亞胺膜。

【0139】 針對依上述之方式所獲得之實施例 1 至 9、比較例 1 至 5 及參考例 1 之聚醯亞胺膜，施行總光線穿透率及黃色度(YI 值)的測定。再者，以含有上藍劑之層的總

質量作為基準，將上藍劑的添加量設為 $X(\text{ppm})$ ，將含有上藍劑之層的厚度設為 $Y(\mu\text{m})$ ，算出 X 與 Y 之積($X \times Y$)。另外，在本實施例及比較例中，含有上藍劑之層為 1 層，因而上述 X 與 Y 之積係原樣地成為針對含有上藍劑之所有層之 X 與 Y 之積之合計。將所獲得之結果示於下列表 1。另外，表 1 中之膜的厚度為本發明之膜(單層或積層體)的厚度，上藍層的厚度為本發明之膜中含有上藍劑之層的厚度($Y\mu\text{m}$)。此外，在表 1 之上藍劑種類之欄中，各自地，Sumiplast Violet B 係表示為「B」，Sumiplast Blue OA 係表示為「OA」，Sumiplast Blue GP 係表示為「GP」，銅酞青素係表示為「Cu」。

[表 1]

	厚度 [μm]		上藍劑		$X \times Y$	總光線 穿透率 [%]	Y I	辨識性
	膜	上藍層	種類	量 [ppm]				
實施例 1	80	80	B	31	2480	89.2	0.3	○
實施例 2	85	5	B	500	2500	90.2	0.8	◎
比較例 1	80	80	B	0.63	50	90.7	1.5	△
比較例 2	85	5	B	10	50	89	1.6	×
實施例 3	50	50	OA	50	2500	89.9	0.9	○
實施例 4	50	50	GP	50	2500	89.3	0.6	○
實施例 5	50	50	B	10	500	89.2	0.7	○
實施例 6	80	80	B	47	3760	89.4	0.01	○
比較例 3	80	80	B	63	5040	88.5	-0.7	×
比較例 4	80	80	B	0.63	50	90.2	2.2	△
實施例 7	80	80	B	38	3040	90.7	0.9	◎
實施例 8	80	80	B	50	4000	89.8	0.1	○
比較例 5	80	80	B	0.63	50	90.1	2.3	△
實施例 9	50	50	B	50	100	90.7	0.6	◎
參考例 1	50	50	Cu	50	2500	91.5	1.98	△

【0140】 由上述得知，較佳係若含有蔥醌系上藍劑作為上藍劑，則以少量的使用量即成為所期望的 YI 值，此外，可獲得具有較高的總光線穿透率之膜。

具有上述指定範圍的黃色度 YI 之實施例 1 至 8 之聚醯亞胺膜係白色色相的辨識性良好，被認為能夠適合地使用作為具有經施加白色印刷之邊框部之可撓性顯示器之前面板材料。

【符號說明】

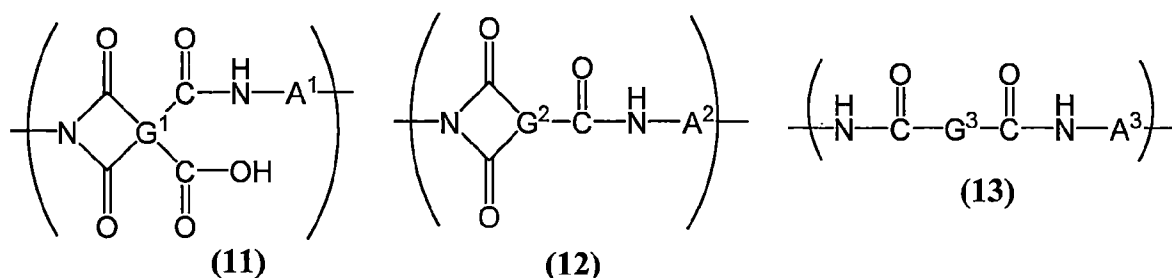
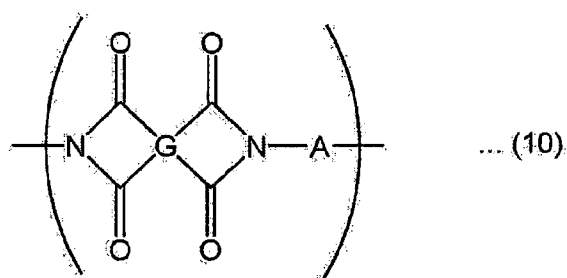
【0141】

- 1 白色邊框
- 2 聚醯亞胺膜覆蓋部
- 3 聚醯亞胺膜未覆蓋部

申請專利範圍

1. 一種聚醯亞胺膜，係含有至少 1 種聚醯亞胺系高分子且黃色度 YI 係 $0 < YI < 1.0$ ，其中，

前述聚醯亞胺系高分子具有下述式(10)所示之重複結構單元以及選自由下述式(11)、式(12)及式(13)所示之結構所組成群組之 1 種以上的結構單元，



式中，G 及 G¹ 各自獨立地為 4 價有機基，

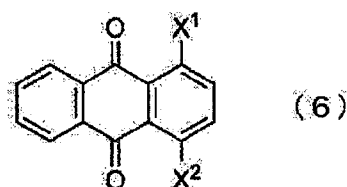
G² 為 3 價有機基，

G³ 為 2 價有機基，

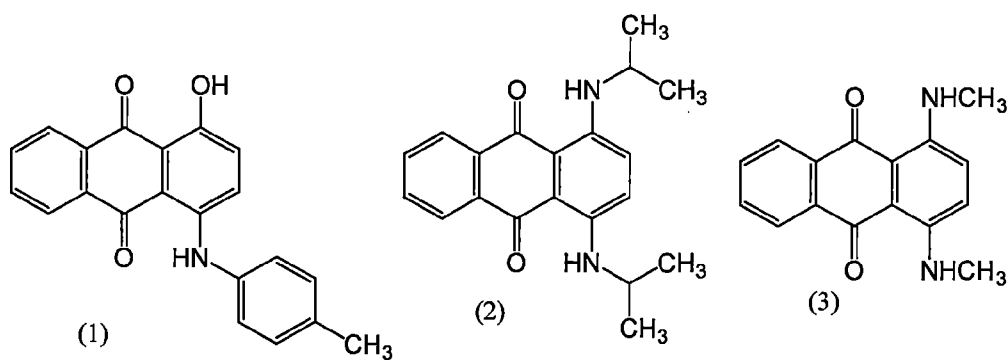
A、A¹、A² 及 A³ 各自獨立地為 2 價有機基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚醯亞胺膜，其厚度為 20 至 200 μm 。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚醯亞胺膜，其總光線穿透率為 88.0% 以上。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚醯亞胺膜，更含有至少 1 種上藍劑(bluing agent)。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚醯亞胺膜，為含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之單層、至少具有含有上藍劑及聚醯亞胺系高分子之層之積層體、或至少具有含有聚醯亞胺系高分子之基材層及含有上藍劑之色相調整層之積層體。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚醯亞胺膜，係包含至少 1 層含有上藍劑之層，針對含有上藍劑之所有層算出含有上藍劑之各層中以該層的總質量作為基準而將上藍劑的添加量設為 $X(\text{ppm})$ 並將該層的厚度設為 $Y(\mu\text{m})$ 所算出之 X 與 Y 之積 ($X \times Y$) 加以合計而得之值為 300 至 4,500。
7. 如申請專利範圍第 4 項所述之聚醯亞胺膜，其中，上藍劑為式 (6) 所示且具有 220°C 以上的 1% 熱重量減少溫度之化合物，

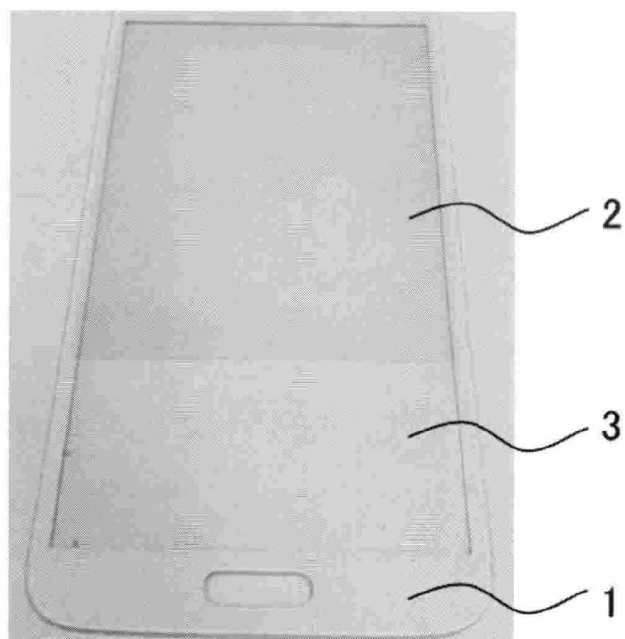


- 式 (6) 中， X^1 表示 OH 、 NHR^1 或 NR^1R^2 ； X^2 表示 NHR^3 或 NR^3R^4 ； R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基，或經碳數 1 至 6 的直鏈狀或分枝狀烷基取代之苯基。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之聚醯亞胺膜，其中，上藍劑為選自由式 (1) 至式 (3) 所示之化合物所組成群組之至少 1 種，



9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚醯亞胺膜，更含有氧化矽粒子。

【發明圖式】



【第1圖】