

發明專利說明書

PD1084045

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：87111000

B29C 41/24 (2006.01)

※申請日期：97.5.22

※IPC 分類：

B29J 57/18 (2006.01)

B29K 73/10 (2006.01)

B29L 71/00 (2006.01)

B29L 71/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

無色透明樹脂薄膜之製法及製造裝置

METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING COLORLESS AND TRANSPARENT RESIN FILM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱瓦斯化學股份有限公司(三菱瓦斯化学株式会社)

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

代表人：(中文/英文)

酒井和夫/SAKAI, KAZUO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內 2 丁目 5 番 2 號

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 大石實雄/OISHI, JITSUO

2. 平松宗太郎/HIRAMATSU, SOTARO

3. 木原秀太/KIHARA, SHUTA

國籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2007/5/24 特願 2007-138074

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製造無色透明性，耐熱性及平坦性優異之聚醯胺酸或聚醯亞胺所構成之無色透明樹脂薄膜之製法，及該樹脂薄膜之製造裝置。該無色透明樹脂薄膜係能利用於液晶顯示元件、有機 EL 顯示元件的透明基板或薄膜電晶體基板、撓性印刷配線基板等。

【先前技術】

樹脂薄膜的主要製造方法係有熔融擠壓成型法，溶液流延法、壓延機法等。此等方法之中的溶液流延法係藉由將樹脂溶解於溶媒之溶液(樹脂的溶媒溶液)流延於滾筒或皮帶等的支持體上，並使溶媒溶液中的溶媒蒸發且乾燥，以得到樹脂薄膜之方法。該溶液流延法由於沒有對薄膜施加物理性的壓力，所以會有難以引起高分子的配向且強度或光學特性等方面難以產生方向性所謂的特點，特別適合於製造光學用途的樹脂之方法。然而，按照溶媒的種類，在使溶媒蒸發乾燥之際，由於例如會有曝露於超過 240℃ 的高溫下之必要，所以依照樹脂的種類會有所得到的樹脂薄膜著色、總光線透射率降低、霧度增大的情形，特別是在光學用途會形成非常大的問題。

以往，能做為光學用塑膠使用的聚甲基丙烯酸甲酯雖然具有低雙折射性與無色透明性，但是由於耐熱性不足之故，所以在需要高耐熱性之光學用途中不能使用。又，聚碳酸酯雖然具有比較高的玻璃轉移溫度，但是由於不一定

能滿足光學用途中必要的耐熱性，且雙折射性也很大之故而為不適用。

另一方面，已知聚醯亞胺係具有高耐熱性。一般的聚醯亞胺係由芳香族四羧酸酐與芳香族二胺而得到，由於分子的剛直性、共鳴安定化、強的化學鍵結而具有優異的耐熱性、耐藥品性、機械物性、電氣特性之故，所以在成形材料、複合材料、電氣電子構件等的領域中係廣泛地使用。其他，亦已開發有使用 1,2,4,5-環己烷四羧酸酐及其反應性衍生物之可熱熔融的聚醯亞胺(參照專利文獻 1)、或能去除著色之無色透明性聚醯亞胺(參照專利文獻 2 及 3)。

專利文獻 1：美國專利第 3639343 號說明書

專利文獻 2：特開平 8-143666 號公報

專利文獻 3：特開平 8-225645 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

然而，在以往的聚醯亞胺之製法(例如，參照專利文獻 1～3)，係難以得到安定且無色透明性高的聚醯亞胺。然而，本發明的目的係解決上述問題，提供一種無色透明性高，耐熱性及平坦性優異之無色透明樹脂薄膜之製法，及該樹脂薄膜的製造裝置。

解決課題之手段

本發明人等為了達成上述目的而專心一意重複檢討的結果，發現藉由使用特定的乾燥步驟之溶液流延法，能得到無色透明性高的樹脂薄膜，而達成本發明。

亦即本發明係

[1] 一種無色透明樹脂薄膜之製法，其特徵係藉由在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液，並使其乾燥之溶液流延法以製造樹脂薄膜之方法，其依序至少含有下述的步驟(1)、步驟(2)及步驟(3)，

(1)在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液之步驟，

(2)一邊對於支持體上的流延物吹向含氧量為 0.001 體積%以上～15 體積%以下、100℃以上～170℃以下的氣體，一邊使有機溶媒揮發，並從支持體上剝離下來當作自己支持性薄膜之步驟，

(3)依序進行下述步驟(3-1)及步驟(3-2)之步驟：

(3-1) 使用 1 部以上吹向經加熱氣體之吹向形式的乾燥機，一邊對自己支持性薄膜吹向含氧量為 15 體積%以下、100℃以上～250℃以下之氣體，一邊減低該薄膜中的有機溶媒殘存率之步驟，

(3-2) 使用 1 部以上吹向經加熱氣體之吹向形式的乾燥機，一邊對自己支持性薄膜吹向含氧量為 5 體積%以下、150℃以上～400℃以下之氣體，一邊減低該薄膜中的有機溶媒殘存率之步驟。

再者，本發明係

[2] 一種無色透明樹脂薄膜之製造裝置，其特徵係藉由溶液流延法製造樹脂薄膜之裝置，其係至少具備：

製膜機，其藉由對於流延於支持體上之聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液，吹向含氧量為 0.001 體積%以上～15 體積%以下、100℃以上～170℃以下的氣體，使該有

機溶媒溶液中的有機溶媒揮發以得到自己支持性薄膜之製膜機；

從支持體剝離自己支持性薄膜之剝離裝置；

吹向含氧量為 15 體積 % 以下、100℃ 以上 ~ 250℃ 以下氣體之吹向形式的乾燥機；及

吹向含氧量為 5 體積 % 以下、150℃ 以上 ~ 400℃ 以下氣體之吹向形式的乾燥機，

該無色透明樹脂薄膜的全光透過率為 88% 以上，YI 值 (黃色度) 為 3 以下及霧值為 1.5 以下。

發明之效果

根據本發明，能得到無色透明性高 (總光線透射率 88% 以上、YI 值 (黃色度) 3 以下，霧度 1.5 以下)、耐熱性及平坦性優異之樹脂薄膜。該無色透明樹脂薄膜係能有效地利用於液晶顯示元件，有機 EL 顯示元件的透明基板或薄膜電晶體基板，撓性印刷配線基板等。

【實施方式】

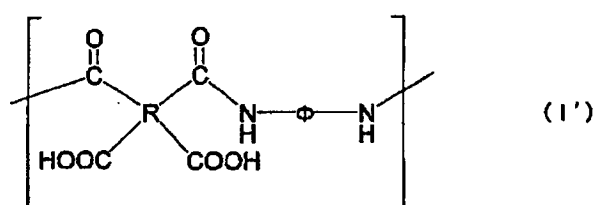
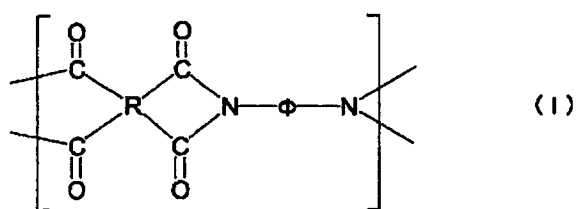
實施發明之最佳形態

如前所述，本發明係藉由在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液，並使其乾燥之溶液流延法以製造樹脂薄膜之方法中，依序含有上述的步驟 (1)、步驟 (2) 及步驟 (3) 的無色透明樹脂薄膜之製法。

< 步驟 (1) >

步驟 (1) 係在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺之有機溶媒溶液的步驟。使用於步驟 (1) 之聚醯胺酸或聚醯亞胺，特別是以具有下述通式 (I) 所表示之重複單位的聚醯亞

胺[以下，稱為聚醯亞胺(A)]、或具有下述通式(I')所表示之重複單位的聚醯胺酸[以下，稱為聚醯胺酸(A')]為佳。

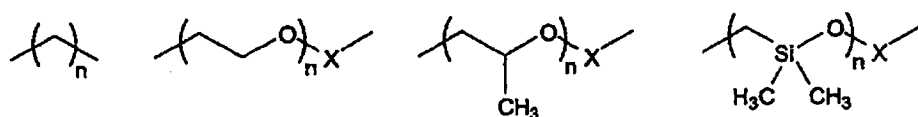


(式中，R係碳數4~39的4價脂肪族烴基或脂環式烴基，Φ係碳數2~39的2價脂肪族烴基、脂環族式烴基、芳香族烴基、或此等組合之基，結合基係可含有選自於由-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-OSi(CH₃)₂-、-C₂H₄O-及-S-所構成群組之至少1個基)。

R所表示之碳數4~39的4價脂肪族烴基係可舉例如丁-1,1,4,4-三基、辛-1,1,8,8-三基、癸-1,1,10,10-三基等的基。

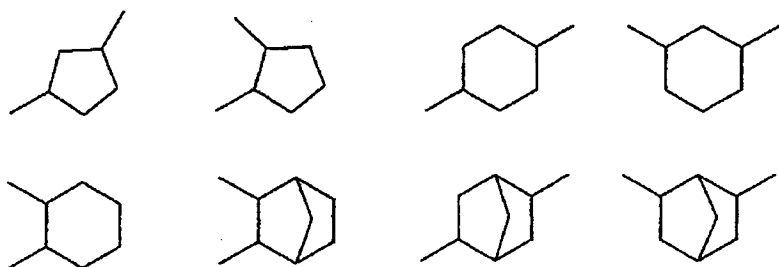
又，R所表示之碳數4~39的4價脂環式烴基係可舉例如環丁-1,2,3,4-四基、環戊-1,2,4,5-四基、環己-1,2,4,5-四基，雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四基、雙環[2.2.2]辛-2,3,5,6-四基、3,3',4,4'-二環己基四基、3,6-二甲基環己-1,2,4,5-四基、3,6-二苯基環己-1,2,4,5-四基等的基。

Φ所表示的具有或不具有上述結合基之碳數2~39的2價脂肪族烴基，可舉例如下述構造式所表示之基。

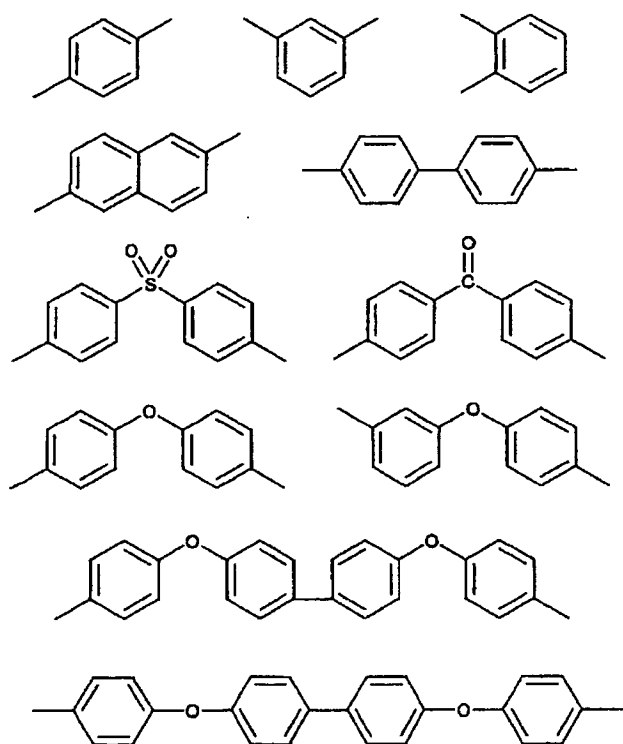


在上述構造式， n 表示重複單位的數目，以 1~5 為佳，1~3 為較佳。又， X 較佳係碳數 1~3 的鏈烷二基 (alkanediyl)，亦即亞甲基、伸乙基、三亞甲基、丙-1,2-二基、亞甲基。

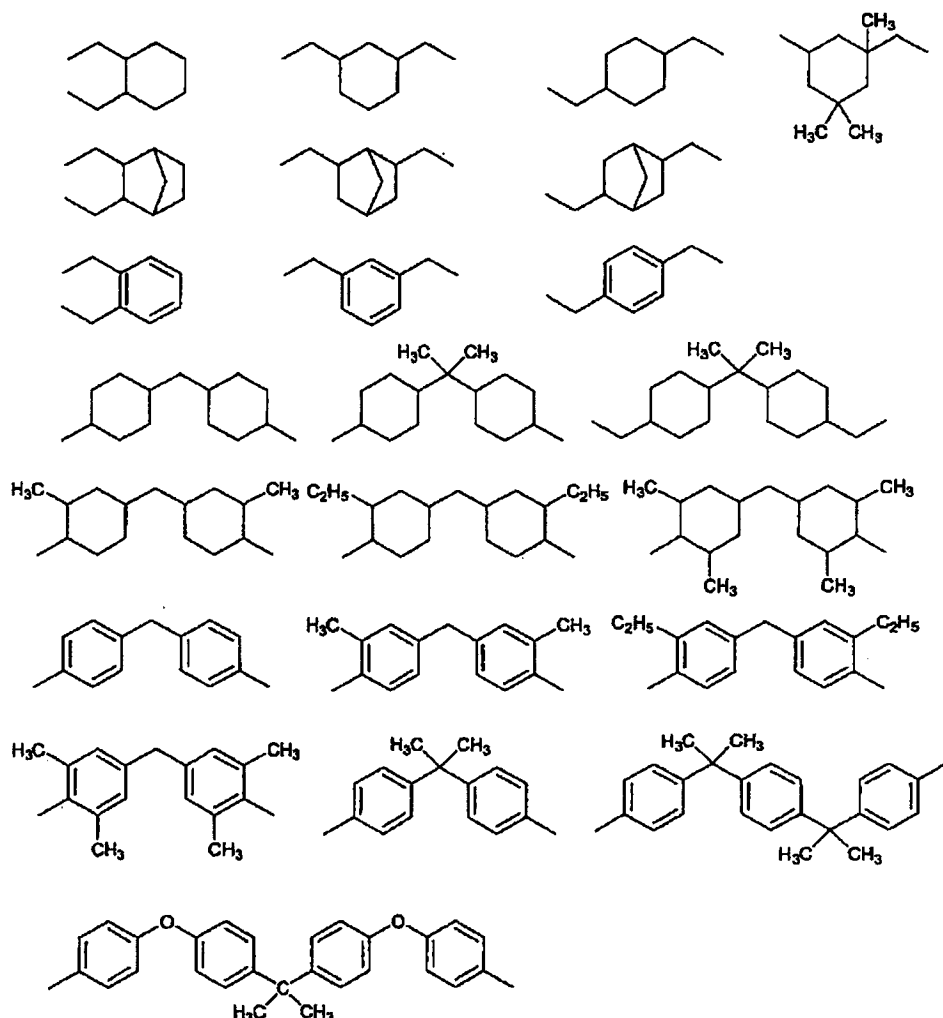
Φ 所表示的具有或不具有上述結合基之碳數 2~39 的 2 價脂環式烴基，可舉例如下述構造式所表示之基。



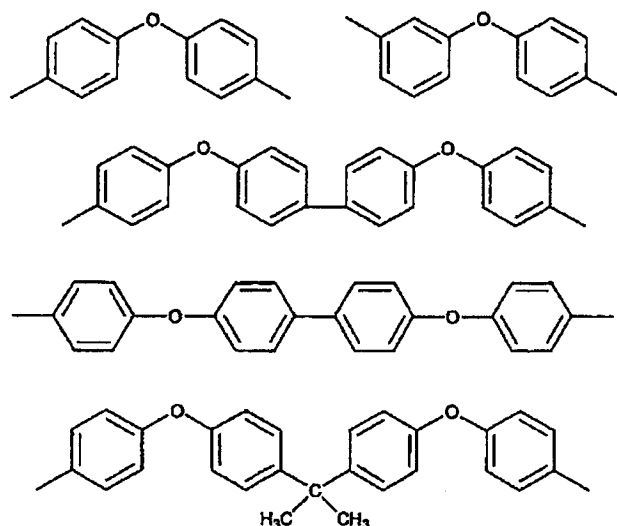
Φ 所表示的具有或不具有上述結合基之碳數 2~39 的 2 價芳香族烴基係可舉例如下述構造式所表示之基。



由此等脂肪族烴基、脂環族式烴基及芳香族烴基的組合所構成之基，可舉例如下述構造式所表示之基。



Φ 較佳係具有結合基之碳數 2～39 的 2 價芳香族烴基、或該芳香族烴基與脂肪族炭化永素基的組合，特佳係以下的構造式所表示之基。



聚醯胺酸 (A') 係如上所述，相當於聚醯亞胺 (A) 的醯亞胺鍵的一部份解離之構造，聚醯胺酸 (A') 的詳細說明由於考慮到對應聚醯亞胺 (A)，所以以下詳細記載代表性的聚醯亞胺 (A)。

前述通式 (I) 所表示之重複單位係相對於全部的重複單位，較佳為 10～100 莫耳 %、較佳為 50～100 莫耳 %、更佳為 80～100 莫耳 %、特佳為 90～100 莫耳 %。又，聚醯亞胺 (A) 1 分子中的通式 (I) 之重複單位的個數係 10～2000、較佳為 20～200，在該範圍中，又玻璃轉移溫度係 230～350℃ 為佳，250～330℃ 為較佳。

聚醯亞胺 (A) 係可藉由使脂肪族或是脂環式四羧酸或其衍生物、與二胺或其衍生物進行反應而得到。

脂肪族或是脂環式四羧酸的衍生物係可舉例如脂肪族或是脂環式四羧酸，脂肪族或是脂環式四羧酸酯類，脂肪族或是脂環式四羧酸二酐等。此外，脂肪族或是脂環式四羧酸或其衍生物之中，較佳係脂環式四羧酸二酐。

二胺的衍生物係舉例如二異氰酸酯、二胺基二矽烷類等。二胺或其衍生物之中較佳為二胺。

脂肪族四羧酸係可舉例如 1,2,3,4-丁烷四羧酸等。脂環式四羧酸係可舉例如 1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2,4,5-環戊烷四羧酸、1,2,4,5-環己烷四羧酸、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6四羧酸、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸等。

脂肪族四羧酸酯類係可舉例如上述脂肪族四羧酸的單烷酯、二烷酯、三烷酯、四烷酯。脂環式四羧酸酯類係可舉例如，上述脂環式四羧酸的單烷酯、二烷酯、三烷酯、四烷酯。此外，烷基部位係碳數 1~5 的烷基為佳、碳數 1~3 的烷基為較佳。

脂肪族四羧酸二酐係可舉例如 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等。脂環式四羧酸二酐係可舉例如 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環戊烷四羧酸二酐、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、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐等。特佳者係 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐。一般，脂肪族二胺為構成成分之聚醯亞胺係因為中間生成物之聚醯胺酸與二胺形成了強固的鹽，所以為了高分子量化使用鹽的溶解性比較高的溶媒(例如甲酚、N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯，N-甲基-2-吡咯烷酮等)為佳。但是，即使在以脂肪族二胺為構成成分之聚醯亞胺、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐為構成成分之情形，由於聚醯胺酸與二胺的鹽係以比較弱的鍵而鍵結了，所以容易高分子量化，且不易得到撓性的薄膜。

脂肪族或是脂環式四羧酸或其衍生物係可單獨 1 種使用、亦可併用 2 種以上。又，在不損及聚醯亞胺的溶液可

溶性、薄膜的可撓性、熱壓合性、透明性之範圍內，亦可併用其他的羧酸或其衍生物(特別是二酐)。

有關其他的四羧酸或其衍生物係可舉例如均苯四甲酸、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸、2,3,3',4'-聯苯基四羧酸、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙(3,4-二羧基苯基)砒、雙(3,4-二羧基苯基)醚、雙(2,3-二羧基苯基)醚、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸、4,4-(p-伸苯基二氧)二苯二甲酸、4,4-(m-伸苯基二氧)二苯二甲酸、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷等的芳香族系四羧酸及此等之衍生物(特別是二酐)；乙烯四羧酸等的碳數 1 ~ 3 的脂肪族四羧酸及此等之衍生物(特別是二酐)等。

二胺係可為芳香族二胺、脂肪族二胺或此等的混合物中之任一者。此外，在本發明中，所謂的芳香族二胺係表示胺基直接鍵結芳香族環之二胺，其構造的一部分係可包含脂肪族烴基、脂環式烴基、其他的取代基(例如，鹵素原子、磺醯基、羰基、氧原子等)。所謂的脂肪族二胺係表示胺基直接鍵結脂肪族烴基或脂環式烴基之二胺，其構造的一部分係包含芳香族烴基、其他的取代基(例如，鹵素原子、磺醯基、羰基、氧原子等)。

芳香族二胺係可舉例如 p-伸苯基二胺、m-伸苯基二胺、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、聯苯胺、o-聯甲苯胺、m-聯甲苯胺、雙(三氟甲基)聯苯胺、八氟聯苯胺、

3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氯-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、2,6-二胺基萘、1,5-二胺基萘、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、3,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基酮、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(2-甲基-4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)砒、雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)砒、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯基)醚、雙(4-(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯基)醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯氧基)苯、

2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(2-甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-乙基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)

六氟丙烷、2,2-雙(2-甲基-4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)六氟丙烷、 α, α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α, α' -雙(2-甲基-4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α, α' -雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α, α' -雙(3-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α, α' -雙(4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、 α, α' -雙(2-甲基-4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、 α, α' -雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、 α, α' -雙(3-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、9,9-雙(4-胺基苯基)蒾、9,9-雙(2-甲基-4-胺基苯基)蒾、9,9-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)蒾、1,1-雙(4-胺基苯基)環戊烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)環戊烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-胺基苯基)環己烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)環己烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)環己烷、1,1-雙(4-胺基苯基)4-甲基環己烷、1,1-雙(4-胺基苯基)降萘烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)降萘烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)降萘烷、1,1-雙(4-胺基苯基)金剛烷、1,1-雙(2-甲基-4-胺基苯基)金剛烷、1,1-雙(2,6-二甲基-4-胺基苯基)金剛烷等。

脂肪族二胺係可舉例如乙二胺、六亞甲二胺、聚乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、聚丙二醇雙(3-胺基丙基)醚、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、1,4-雙(2-胺基-異丙基)苯、1,3-雙(2-胺基-異丙基)苯、異佛爾酮二胺、降萘烷二胺、矽氧烷二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二環己基甲

烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、2,3-雙(胺基甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、2,5-雙(胺基甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺基甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、2,2-雙(4,4'-二胺基環己基)丙烷、2,2-雙(4,4'-二胺基甲基環己基)丙烷等。

二胺衍生物之二異氰酸酯係可舉例如使上述芳香族或脂肪族二胺與碳醯氯進行反應所得到的二異氰酸酯。

又，二胺衍生物之二胺基二矽烷類係可舉例如上述芳香族或脂肪族二胺與氯三甲基矽烷進行反應所得到的三甲基矽烷基化之芳香族或脂肪族二胺。

以上的二胺及其衍生物係可任意混合使用，彼等之中的二胺的量係為50~100莫耳%為佳、為80~100莫耳%為較佳。

在步驟(1)，使用聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液。該有機溶媒係能溶解聚醯胺酸或聚醯亞胺者，可使用例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、六甲基甲醯胺、四亞甲基砜、二甲基亞砜、m-甲酚、苯酚、p-氯苯酚、2-氯-4-羥基甲苯，二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二氧雜環己烷、 γ -丁內酯，二氧戊環，環己酮、環戊酮、1,4-二氧雜環己烷、 ϵ -己內醯胺、二氯甲烷、氯仿等，亦可併用2種以上。考慮到聚醯亞胺的有機溶媒溶液(聚醯亞胺清漆)的性能(聚醯亞胺的溶解性的維持、不溶分難以產生的長期保存安定性

等)時，較佳係單獨或混合使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯。

又，與此等有機溶媒合併之己烷、庚烷、苯、甲苯，二甲苯、氯苯、o-二氯苯等的貧溶媒，亦可在聚醯胺酸或聚醯亞胺沒有析出的程度下使用。

聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液之製法係可舉例如下述的(i)~(iii)之方法，惟不受限於此等的方法。

(i)在二胺或其衍生物的有機溶媒溶液中，較佳為添加脂肪族或脂環式四羧酸或其衍生物，或較佳係在脂肪族或脂環式四羧酸成分的有機溶媒溶液中添加二胺或其衍生物，較佳係在 80℃ 以下(更佳為 30℃ 以下)的溫度下保持 0.5~3 小時，以得到聚醯胺酸的有機溶媒溶液。

在所得聚醯胺酸的有機溶媒溶液中，添加與水共沸之甲苯或二甲苯等的溶液，一邊將生成的水係藉由共沸而往系統外去除、一邊進行脫水反應，能夠得到聚醯亞胺的有機溶媒溶液。

(ii)與上述(i)同樣地在所得之聚醯胺酸的有機溶媒溶液中，加入乙酸酐等的脫水劑經醯亞胺化之後，添加對於聚醯亞胺缺乏溶解能力的甲醇等的溶媒，使聚醯亞胺沈殿。進行過濾、洗淨、乾燥以分離成固體之後，藉由溶解在 N,N-二甲基乙醯胺等的前述有機溶媒中，能夠得到聚醯亞胺的有機溶媒溶液。

(iii)在上述(i)中，使用例如甲酚、N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等的沸點 150℃ 以上的有機溶媒以調製聚醯胺酸溶液，且在添加三乙基胺等的第三

級胺之後，直接在 150～220℃ 下保持 3～12 小時使其醯亞胺化，能夠得到聚醯亞胺的有機溶媒溶液。

此外，以溶液聚合製造聚醯胺酸或聚醯亞胺之情形中，較佳係使用第三級胺做為觸媒。第三級胺係可舉例如三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺等的三烷基胺；三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺等的乙醇胺；三乙二胺等的二胺；N-甲基吡咯烷、N-乙基吡咯烷、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶等的含氮脂環式雜環化合物；咪唑、吡啶、喹啉、異喹啉等的含氮芳香族雜環化合物等。此等第三級胺之中，以三烷基胺為佳、三乙基胺為較佳。

又，在聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液中聚醯胺酸或聚醯亞胺的濃度，以 1～50 質量%為佳、10～40 質量%為較佳。若為 50 質量%以下，所得到之聚醯亞胺薄膜的表面平坦性係為良好。

聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液中，亦可添加氟系、聚矽氧烷系等的界面活性劑。添加界面活性劑時，容易得到表面平滑性良好的薄膜。界面活性劑亦可使用市售品，氟系界面活性劑係可舉例如 DIC 股份有限公司的美卡夫克（註冊商標）系列、或 NEOS 股份有限公司的 Ftergent（註冊商標）系列之 Ftergent（註冊商標）251、212MH、250、222F、212D、FTX-218 等。聚矽氧烷系界面活性劑係可舉例如 BYK-Chemie 日本股份有限公司的 BYK-307、BYK-315、BYK-320、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-332、BYK-333、BYK-344 等。

聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液中，亦可添加酚系、硫系、磷酸系、亞磷酸系等的抗氧化劑。又，聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液中，亦可添加、混合各種機能性材料。所謂的各種機能性材料係例如碳奈米管、奈米金屬材料等的導電性材料，鈦酸鋇等的鐵電性材料、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 等的螢光體、紫外線吸收劑等。再者，在聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液中添加聚磷酸銨、磷酸酯，縮合磷酸酯、苯氧基磷腈化合物，磷酸酯醯胺等的各種磷系難燃劑，可賦予聚醯亞胺薄膜難燃性。此等磷系難燃劑之中，尤以使用苯氧基磷腈化合物為佳。該苯氧基磷腈化合物係可使用大塚化學製 SPS-100 等。此外，混合鹵素形難燃劑亦可賦予難燃性，以使用磷系難燃劑為佳。

再者，聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液中，亦可含有其他的成分。其他的成分係可舉例如著色於二氧化鈦等白色上為目的之著色劑、或奈米填充劑等的添加劑。含有二氧化鈦時，白色光的反射率係為提昇。含有奈米填充劑時，樹脂組成物成形體明顯的玻璃轉移溫度係為提昇且耐熱性提高，以及拉伸彈性率增大且機械強度增大。

在步驟(1)，流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液之支持體係可舉例如不銹鋼、鋁等的金屬板，玻璃板為佳，特別是以不銹鋼板或不銹鋼皮帶為佳。

<步驟(2)>

在本發明的無色透明樹脂薄膜之製法，係於步驟(1)在將樹脂的有機溶媒溶液流延於支持體上之後，於步驟(2)係

使流延物通過吹向氧含量 0.001 體積 % 以上、15 體積 % 以下 (較佳為 0.0055 體積 % 以上、10 體積 % 以下，較佳為 1 體積 % 以上、10 體積 % 以下，更佳為 5 體積 % 以上、10 體積 % 以下) 且 100℃ 以上、170℃ 以下的氣體之吹向形式的乾燥機等，使一定量的有機溶媒揮發，並將流延物從支持體上剝離下來當作自己支持性薄膜。

乾燥機中的氣體的溫度係較佳為 100℃ 以上、160℃ 以下，較佳為 100℃ 以上、140℃ 以下，更佳為 110℃ 以上、140℃ 以下。該氣體的溫度低於 100℃ 時，將有機溶媒無法充分揮發之薄膜從支持體剝離下來之際，會有往支持體貼附等產生。另一方面，該氣體的溫度高於 170℃ 時，溶媒分解而薄膜著色，又，急速揮發溶媒時會在薄膜產生發泡。

在步驟 (2) 係可使用 1 部的乾燥機、亦可以直列連接複數部的乾燥機使用。又，亦可在 1 個乾燥機內設置氣體流速不同的複數個區域。該情形中，較佳係後者使用之氣體的溫度高於之前所使用之氣體的溫度，其溫度差較佳為 10℃ 以上。

步驟 (2) 所使用之氣體的氧濃度高於 15 體積 % 時，由於在上述溫度範圍的氣體會分解有機溶媒而使薄膜著色。氣體的溫度越高，氧與有機溶媒、或氧與流延物的氧化反應所引起的著色會有表現的越顯著的傾向，所以在前述氣體的溫度範圍，氣體的氧濃度係必須在前述範圍。

此外，步驟 (2) 所使用之氣體的主成分較佳係氮或氬等的惰性氣體。

在乾燥機中，較佳係氣體為大致平行地(對於流延物為0~10度、較佳為0~5度的範圍內)吹向於流延物上表面。又，氣體的流速係較佳為1公尺/秒以上、36公尺/秒以下，較佳為3公尺/秒以上、25公尺/秒以下，更佳為4公尺/秒以上、15公尺/秒以下。若在該範圍，能縮短乾燥所需要的時間，同時由於能有效率地去除流延物表面附近的氧，所以著色的疑慮減少而為佳。

在使用複數個乾燥機之情形及/或在乾燥機內設置氣體流速不同的複數個區域之情形中，各自的氣體流速係可不同，較佳係後者所使用之氣體流速大於先前之氣體流速，其速度差較佳係0.5公尺/秒以上。此外，上述的氣體流速係通過流延物的表面(離流延物為5公分以內的範圍)之際的速度。

氣體吹向於流延物面上的時間係以1次為10分鐘以上、2小時以下為佳，10分鐘以上、1小時以下較佳，30分鐘以上、50分以下為更佳。

步驟(2)所使用的氣體加熱，係可使用管殼(shell and tube)式的多管式熱交換器等眾所周知的熱交換器來進行加熱。熱源係可使用例如電加熱方式、熱媒加熱方式，遠紅外線加熱方式等。

本發明中，使用設定為以上樣式的乾燥機將流延物乾燥、並從支持體上剝離下來當作自己支持性薄膜之際的薄膜溶媒殘存率，較佳為30質量%以下，較佳為10質量%以上、30質量%以下，更佳為15質量%以上、25質量%以下。該溶媒殘存率若在10質量%以上，薄膜不會變得過

硬，能夠防止剝離薄膜之際的龜裂發生，又沒有因為薄膜與支持體的黏合力過強而剝離困難而為佳。又，若為 30 質量 % 以下，由於薄膜的強度及柔軟性適度，且當薄膜從支持體上剝離下來之際薄膜拉伸等的問題難以產生而為佳。

<步驟(3)>

在本發明之製法，步驟(2)所得之自己支持性的薄膜係更以依照步驟(3-1)及步驟(3-2)的順序所構成之步驟(3)來進行乾燥。從支持體剝離之薄膜係進一步藉由乾燥機使其乾燥，能穩定所得到的無色透明樹脂薄膜的各種物性。

步驟(3-1)：

步驟(3-1)係一邊對自己支持性薄膜吹向氧含量為 15 體積 % 以下(較佳為 10 體積 % 以下、更佳為 5 體積 % 以下)且 100℃ 以上、250℃ 以下的氣體，一邊減低該薄膜中的有機溶媒殘存率之步驟。

該氣體的溫度係較佳為 130℃ 以上、250℃ 以下，較佳為 140℃ 以上、250℃ 以下，更佳為 170℃ 以上、250℃ 以下，特佳為 170℃ 以上、210℃ 以下。

在步驟(3-1)係可使用 1 部乾燥機、亦可以直列連接複數部的乾燥機使用。又，亦可在 1 部乾燥機內設置氣體流速不同的複數個區域。該情形，較佳係後者所使用之氣體溫度高於先前所使用之氣體溫度，其溫度差係 10℃ 以上為較佳、20℃ 以上為更佳。

又，步驟(3-1)所使用的氣體從薄膜的物性之安定性的觀點而言，較佳係至少使用 1 次溫度高於步驟(2)中最後使

用之氣體溫度的氣體。其溫度差係較佳為 30°C 以上、較佳為 50°C 以上、更佳為 60°C 以上。

再者，步驟 (3-1) 中最初使用之氣體溫度係比步驟 (2) 中最後使用之氣體溫度高，較佳為高 1°C 以上、 100°C 以下，更佳為高 1°C 以上、 70°C 以下，尤佳為高 30°C 以下。

步驟 (3-1) 中所使用氣體的氧濃度高於 15 體積 % 時，因為上述溫度範圍的氣體溶解了有機溶媒而使得薄膜著色。由於氣體的溫度越高，氧與有機溶媒、或氧與薄膜的氧化反應所引起的著色係有顯得顯著之傾向，所以在前述氣體的溫度範圍中，氣體的氧濃度必須在前述範圍。

此外，步驟 (3-1) 所使用氣體的主成分較佳係氮或氬等的惰性氣體。

步驟 (3-1) 中係在薄膜的上表面及下表面兩方，可在對於薄膜成大致平行 (對於薄膜為 $0\sim 10$ 度、較佳為 $0\sim 5$ 度的範圍內) 的方向吹向氣體，亦可在大致垂直 (對於薄膜為 $80\sim 100$ 度、較佳為 $85\sim 95$ 度的範圍內) 的方向吹向氣體。又，吹向薄膜上表面之氣體流速係較佳為 5 公尺 / 秒以上、50 公尺 / 秒以下，較佳為 10 公尺 / 秒以上、45 公尺 / 秒以下，更佳為 15 公尺 / 秒以上、40 公尺 / 秒以下，特佳為 25 公尺 / 秒以上、40 公尺 / 秒以下。另一方面，吹向於薄膜下表面之氣體流速係從薄膜搬送時薄膜的安定性之觀點而言，為吹向至上表面之氣體流速的 0.3 倍 $\sim$ 1.1 倍為佳、0.5 $\sim$ 1.1 倍為較佳、0.6 $\sim$ 1 倍為更佳。

氣體的流速若在上述範圍內，因為能縮短乾燥所需要的時間，同時可有效率地去除流延物表面附近的氧，而減少了著色的疑慮，而且薄膜的表面平坦性變高而為佳。

在使用複數個乾燥機之情形及 / 或在乾燥機內設置氣體流速不同的複數個區域之情形中，各自的氣體流速係可不同，較佳係後者所使用之氣體流速大於先前之氣體流速，其速度差較佳係 2 公尺 / 秒以上。此外，上述的氣體流速係通過流延物的表面 (離流延物為 5 公分以內的範圍) 之際的速度。

氣體吹向於流延物面上的時間係以 1 次為 10 秒鐘以上、1 小時以下為佳，10 秒鐘以上、30 分鐘以下較佳，20 秒鐘以上、15 分以下為更佳。

由步驟 (2) 所得到的薄膜中，由於溶媒殘存率還不高，所以可以在步驟 (3-1) 中乾燥的同時，往 MD 方向及 / 或 TD 方向拉伸成 1.01 ~ 6 倍。拉伸倍率小於 1.01 倍時，薄膜的平坦性變差而為不佳。又，拉伸倍率大於 6 倍時薄膜破裂而為不佳。

進行拉伸之方法係可使用往薄膜的進行方向 MD 方向單軸拉伸、逐次往 MD 方向及與 MD 方向成直角的 TD 方向進行拉伸之逐次雙軸拉伸、同時拉伸 MD 方向與 TD 方向之同時雙軸拉伸，較佳係逐次或同時雙軸拉伸。逐次雙軸拉伸與同時雙軸拉伸中任一者均可選擇，亦可依照在薄膜面內的折射率維持異方向性、或薄膜面內的折射率為等方向性等的目的來選擇拉伸方法。乾燥機較佳係使用在內部之薄膜的位置能穩定保持，且可進行逐次或同時雙軸拉

伸之拉幅機式乾燥機。使用拉幅機式乾燥機時，在溶媒揮發時能防止薄膜的體積任意地收縮，且薄膜表面最後沒有波紋狀折皺，而薄膜表面的平坦性為良好。此外，本發明的無色透明樹脂薄膜的用途、即液晶顯示元件、有機 EL 顯示元件的透明基板或薄膜電晶體基板、撓性印刷配線基板等中，薄膜的平坦性受到損傷時，由於在各種用途中影像紊亂，且產生無法進行所期望的配線等的缺點而為不佳。

又，在步驟(3-1)中，亦可具有鬆弛暫時拉伸之薄膜的步驟。藉由鬆弛薄膜，可緩和因拉伸而在薄膜內所產生的應力。薄膜內應力殘留而直接進入下個步驟時，由於緩和應力的同時薄膜收縮，且在薄膜產生了縐折，而為不佳。

步驟(3-2)：

步驟(3-2)係一邊對自己支持性薄膜吹向氧含量為 5 體積 % 以下(較佳為 2 體積 % 以下、更佳為 1 體積 % 以下、尤佳為 0.5 體積 % 以下)，且 150℃ 以上、450℃ 以下的氣體，一邊極力減低該薄膜中的有機溶媒殘存率與薄膜中殘存的應力之步驟。

該氣體的溫度係較佳為 170℃ 以上、300℃ 以下，較佳為 170℃ 以上、290℃ 以下，更佳為 200℃ 以上、280℃ 以下，特佳為 210℃ 以上、280℃ 以下。再者，步驟(3-2)中為了極力降低溶媒殘存率，使所得到薄膜的各種物性為良好者，較佳係至少 1 次為使用 240℃ 以上(較佳為 250℃ 以上、更佳為 260℃ 以上、特佳為 180℃ 以上)溫度之氣體。

步驟(3-2)係可使用 1 部的乾燥機、亦可以直列連接複數部的乾燥機使用。又，亦可在 1 個乾燥機內設置氣體流

速不同的複數個區域。該情形中，較佳係後者使用之氣體的溫度高於之前所使用之氣體的溫度，其溫度差為 5°C 以上為較佳、 10°C 以上為較佳、 20°C 以上為更佳。

又，步驟(3-2)中使用之氣體從薄膜的物性安定性之觀點而言，較佳係至少 1 次使用溫度高於步驟(3-1)中使用之最後的氣體溫度之氣體。其溫度差係較佳為 1°C 以上、較佳為 20°C 以上、更佳為 30°C 以上、特佳為 60°C 以上。

再者，步驟(3-2)中最初使用之氣體溫度係高於步驟(3-1)中最後使用之氣體溫度，較佳為高 1°C 以上、 100°C 以下，更佳為高 1°C 以上、 50°C 以下，尤佳為高 30°C 以下。

步驟(3-2)中使用之氣體氧濃度高於 5 體積 % 時，因上述溫度範圍的氣體分解了有機溶媒而使得薄膜、或薄膜自身的表面氧化而著色了。在步驟(3-2)中由於氣體的溫度係設定為 240°C 以上，此時會有因氧與有機溶媒、或氧與薄膜的氧化反應所引起的著色顯得顯著之傾向，所以在前述氣體的溫度範圍，氣體的氧濃度必須在前述範圍。

此外，步驟(3-2)中使用之氣體的主成分較佳係氮或氬等的惰性氣體。

步驟(3-2)中在薄膜的上表面及下表面兩方，對於薄膜往大致平行(對於薄膜為 $0\sim 10$ 度，較佳為 $0\sim 5$ 度的範圍內)的方向吹向氣體、亦可對於大致垂直(對於薄膜為 $80\sim 100$ 度，較佳為 $85\sim 95$ 度的範圍內)的方向吹向氣體。又，吹向至薄膜之氣體的流速，不管上表面、下表面，較佳為 1 公尺 / 秒以上、20 公尺 / 秒以下，較佳為 1 公尺 / 秒以上、

10 公尺 / 秒 以下，更佳為 2 公尺 / 秒 以上、5 公尺 / 秒 以下，特佳為 3 公尺 / 秒 以上、5 公尺 / 秒 以下。

氣體的流速若在上述範圍內，由於著色的疑慮減少，且溶媒殘存率與殘留應力可以變得非常小，而且薄膜的表面平坦性變高而為佳。

在使用複數個乾燥機之情形及 / 或在乾燥機內設置氣體流速不同的複數個區域之情形中，各自的氣體流速係可不同。此外，上述的氣體流速係通過流延物的表面(離流延物為 5 公分以內的範圍)之際的速度。

氣體吹向於流延物面上的時間係以 1 次為 30 秒鐘以上、1 小時以下為佳，1 分鐘以上、45 分鐘以下較佳，2 分鐘以上、15 分以下為更佳。

步驟(3-2)中所使用的氣體加熱方面，可使用管殼式的多管式熱交換器等眾所周知的熱交換器來進行加熱。熱源係可使用電加熱方式、熱媒加熱方式、遠紅外線加熱方式等，較佳係使用遠紅外線加熱方式。特佳係使用可藉由遠紅外線加熱來加熱直接薄膜，且利用遠紅外線加熱器可一邊將加熱之氣體往薄膜吹向、一邊使其乾燥之遠紅外線加熱方式的乾燥機。藉由遠紅外線加熱方式的乾燥機直接加熱乾燥薄膜之情形中，其乾燥溫度較佳係與氣體的溫度相同。

如此所得到的無色透明樹脂薄膜係溶媒殘存率為 3 質量%以下(優異者為 1.5 質量%以下，較優異者為 0.1 質量%以上、1.2 質量%以下，更優異者為 0.1 質量%以上、1 質量%以下，特優異者為 0.1 質量%以上、0.5 質量%以下)。

薄膜的溶媒殘存率為 3 質量 % 以下時，在藉由真空蒸鍍製程在無色透明樹脂薄膜上成膜透明導電膜、抗反射膜等的機能性無機膜或機能性有機膜之際，可達成所期望的真空度。該真空度沒有充分提高時，因為機能性無機膜或機能性有機膜係無法以指定量成膜於無色透明樹脂薄膜上，所以從實用的、經濟的觀點而言為不佳。

又，該樹脂薄膜係總光線透射率為 88% 以上 (優異者為 89% 以上、甚至於 90% 以上)、YI 值 (黃色度) 為 3 以下 (優異者為 2.5 以下、2.0 以下、甚至於 1.9 以下)、而且霧度為 1.5 以下 (優異者為 1.1 以下、0.8 以下、甚至於 0.5 以下)，具有極佳的透明性。

實施例

以下，根據實施例來具體說明本發明。此外，本發明不因此等的實施例而受到任何限制。

實施例及比較例中所得到的聚醯亞胺薄膜的評價係如下來進行。

(1) 玻璃轉移溫度

使用微差掃描熱量計裝置 (DSC-50，島津製作所股份有限公司製)，以昇溫速度為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的條件進行 DSC 測定，以求得玻璃轉移溫度。

(2) 線膨脹係數

使用熱機械的分析裝置 (TMA100，精工電子工業股份有限公司製)，施加 50mN 的荷重，在昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的條件下進行測定。求取 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的平均值。

(3) 總光線透射率、YI 值 (Yellow Index) 及霧度

依照 JIS K7105，使用霧度計 (Z-Σ80，日本電色工業股份有限公司製) 來測定總光線透射率、YI 值及霧度。

(4) 溶媒殘存率

使用熱重量分析裝置 (DTG-50，島津製作所股份有限公司製)，在氮氣流下、昇溫速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的條件下，從室溫昇溫至 300°C ，在 300°C 保持 30 分鐘。將從 150°C 昇溫至 300°C 之間與在 300°C 保持 30 分鐘之間所減少的質量合計除以試料的初期質量，來當作溶媒殘存率。

參考例 1 (1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐的合成)

在內容積為 200L 的赫斯特合金 (Hastelloy) 製 (HC22) 反應器中，進料均苯四甲酸 22.08kg (86.88mol)、活性碳上載持銻之觸媒 [恩億凱特股份有限公司 (N.E. Chemcat Corporation) 製] 8kg、水 80kg，一邊攪拌、一邊以氮氣置換反應器內。接著，以氫氣置換反應器內，反應器的氫壓為 3.3MPa 且昇溫至 50°C 。一邊將氫壓保持在 3.3MPa、一邊反應 2 小時。以氮氣置換反應器內的氫氣，將反應液從高壓釜抽出，並熱時過濾該反應液以分離觸媒。以迴轉式蒸發器於減壓下，從過濾液蒸發水使其濃縮，以析出結晶。將析出的結晶於室溫下固液分離、乾燥，以得到 1,2,4,5-環己烷四羧酸 19.24kg (73.94mol，回收率 85.1%)。

接著，繼續將所得到的 1,2,4,5-環己烷四羧酸 18kg (69.18mol)、乙酸酐 21.19kg (207.53mol) 與乙酸 50.81kg，進料至內容積為 200L 的赫斯特合金製 (HC22) 反應器，一邊攪拌、一邊以氮氣置換反應器內。在氮氣雰

圍氣下，昇溫至溶媒的回流溫度，並使溶媒回流 10 分鐘。一邊攪拌、一邊冷卻至室溫，使結晶析出。將析出的結晶固液分離、乾燥以得到一次結晶。此外，在減壓下，以迴轉式蒸發器濃縮分離母液，使結晶析出。將該結晶固液分離、乾燥，以得到二次結晶。合併一次結晶、二次結晶以得到 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐 15kg(66.91mol、無水化的回收率 96.7%)。

參考例 2

在具備溫度計、攪拌器、氮導入管及冷凝器之內容積為 60L 的 SUS316L 製反應器中，於氮氣流下，進料 α, α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯 4.34kg(12.6mol) 及 4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基 1.99kg(5.4mol)、做為溶媒之 γ -丁內酯 12.5kg 及 N,N-二甲基乙醯胺 3.13kg 而溶解時，溫度上升至約 70℃。接著，繼續攪 1 小時將參考例 1 所合成的 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐 4.04kg(18mol)分批投入，並加入做為醯亞胺化觸媒之三乙基胺 91g(0.9mol)之後，一邊昇溫至 180℃ 餾去、回收生成水、一邊進行 3 小時。

於 3 小時後，餾去回收的水為 1.095kg，確認水的餾出結束之後，加入 N,N-二甲基乙醯胺 27.16kg。冷卻至內溫為 60℃，並取出聚醯亞胺的有機溶媒溶液 53.2kg。

將所得到的聚醯亞胺的有機溶媒溶液塗布至玻璃板上，在 90℃ 的加熱板上加熱 1 小時使溶媒蒸發之後，從玻璃板上剝離下來以得到自立膜(可單獨操作狀態的膜)。將該自立膜固定於不銹鋼製的固定夾具並在真空乾燥器中

200℃ 下加熱 5 小時來進一步蒸發溶媒，以得到撓性的膜厚為 100 μm 的薄膜。測定該薄膜的 IR 光譜時，確認在 $\nu(\text{C}=\text{O})=1772、1700(\text{cm}^{-1})$ 有醯亞胺環之特性吸收。該聚醯亞胺的玻璃轉移溫度為 303℃。

實施例 1

步驟 (1)：一邊以定量泵規定量供給參考例 2 中所得之聚醯亞胺的有機溶媒溶液、一邊從 T 型模頭擠壓出來，並流延至回轉的不銹鋼製皮帶上。

步驟 (2)：接著，一邊對著流延物以流速 6.6 m/s 吹向加熱至 120℃ 之氧濃度 10 體積 % 及氮濃度 90 體積 % 的混合氣體、一邊乾燥 50 分鐘，而且從途中一邊對著流延物以流速 6.9 m/s 吹向加熱至 140℃ 之氧濃度 10 體積 % 及氮濃度 90 體積 % 的混合氣體、一邊乾燥 50 分，將其從不銹鋼製皮帶上剝離下來，以得到厚度為 220 μm 的自己支持性薄膜。自己支持性薄膜的總光線透射率為 89.8 %、YI 值 (Yellow Index) 為 1.74、霧度為 1.10 %、溶媒殘存率為 21.0 質量 %。

步驟 (3-1)：將步驟 (2) 中所得到的自己支持性薄膜通過拉幅機式乾燥機，並一邊將氧濃度 10 體積 % 及氮濃度 90 體積 % 的混合氣體，於溫度 170℃ 對著薄膜的上表面以流速 32 m/s 及對著薄膜的下表面以流速 21 m/s 吹向 3 分 30 秒鐘、於溫度 200℃ 對著薄膜的上表面以流速 34 m/s 及對著薄膜的下表面以流速 22 m/s 吹向 8 分鐘、而且於溫度 250℃ 對著薄膜的上表面以流速 38 m/s 及對著薄膜的下表面以流速 25 m/s 吹向 11 分鐘，一邊在通過該乾燥機之際，

將薄膜往 MD 方向 1.01 倍、往 TD 方向 1.03 倍同時雙軸拉伸。所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $205\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 89.8%、YI 值為 1.80、霧度 1.17%且透明性良好。又，溶媒殘存率為 5.1 質量%。

步驟(3-2): 將步驟(3-1)中所得到的薄膜藉由遠紅外線加熱進行直接加熱的同時，一邊藉由遠紅外線加熱器吹向含有經加熱之氧濃度 1000ppm 的氮氣、一邊使用進行乾燥之遠紅外線加熱方式的乾燥機，並以流速 3.3m/s 於 280°C 下吹向含有氧濃度為 1000ppm 之氮氣 45 分鐘加以乾燥。如此所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $200\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 89.8%、YI 值為 1.9、霧度 0.74%且透明性優異、溶媒殘存率為 0.5 質量%。

實施例 2

除了將實施例 1 的步驟(2)中、對著流延物吹向的氣體改成氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的氣體以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

步驟(3-1)中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $205\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 89.6%、YI 值為 2.0、霧度 1.22%且透明性良好、溶媒殘存率為 5.1 質量%。

又，步驟(3-2)中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $200\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 89.6%、YI 值為 2.0、霧度 0.77%且透明性優異、又溶媒殘存率為 0.5 質量%。

實施例 3

除了將實施例 1 的步驟(2)中、對著流延物吹向之 120°C 的氣體的流速改成 13.2m/s 、 140°C 的氣體流速改成

13.8 m/s 以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

步驟 (3-1) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 205 μ m、總光線透射率為 90.0%、YI 值為 2.1、霧度 0.70% 且透明性良好、溶媒殘存率為 4.9 質量%。

又，步驟 (3-2) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 200 μ m、總光線透射率為 90.0%、YI 值為 2.1，霧度 0.30% 且透明性良好、又溶媒殘存率為 0.5 質量%。

實施例 4

除了將實施例 1 的步驟 (3-1) 中的氣體改成氧濃度 15 體積%及氮濃度 85 體積%的氣體以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

步驟 (3-1) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 205 μ m、總光線透射率為 89.6%、YI 值為 2.7、霧度 1.30% 且透明性良好、溶媒殘存率為 5.1 質量%。

又，步驟 (3-2) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 200 μ m、總光線透射率為 89.5%、YI 值為 2.88、霧度 0.89% 且透明性優異、又溶媒殘存率為 1.0 質量%。

實施例 5

除了將實施例 1 的步驟 (3-2) 中的氣體改成氧濃度 2 體積%及氮濃度 98 體積%的氣體以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

步驟 (3-2) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 200 μ m、總光線透射率為 88.0%、YI 值為 2.5、霧度 0.74% 且透明性良好、又溶媒殘存率為 0.5 質量%。

實施例 6

除了在實施例 1 的步驟 (3-1) 中，當自己支持性薄膜通過拉幅機式乾燥機之際，薄膜係往 MD 方向 2.0 倍、往 TD 方向 2.0 倍進行同時雙軸拉伸以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

由步驟 (3-1) 所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $60\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 90.1%、YI 值為 1.2、霧度 0.55% 且透明性良好、溶媒殘存率為 9.6 質量%。

又，由步驟 (3-2) 所得到的聚醯亞胺薄膜係厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 90.1%、YI 值為 1.3、霧度為 0.50% 且透明性良好、又溶媒殘存率為 0.6 質量%。

實施例 7

除了在實施例 1 的步驟 (3-1) 中，當自己支持性薄膜通過拉幅機式乾燥機之際，薄膜係往 MD 方向 1.01 倍、TD 方向 1.73 倍進行同時雙軸拉伸以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

由步驟 (3-1) 所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $120\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 90.2%、YI 值為 1.5、霧度為 0.66% 且透明性良好、溶媒殘存率為 4.8 質量%。

又，由步驟 (3-2) 所得到的聚醯亞胺薄膜係厚度為 $115\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 90.0%、YI 值為 1.5、霧度為 0.47% 且透明性優異、又溶媒殘存率為 0.5 質量%。

實施例 8

除了將實施例 1 的步驟 (3-2) 中，乾燥溫度與吹向氣體的時間為 255℃ 10 分鐘、280℃ 10 分鐘、290℃ 10 分鐘以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

由步驟 (3-2) 所得到的聚醯亞胺薄膜係厚度為 200 μ m、總光線透射率為 89.6%、YI 值為 1.7、霧度為 0.49% 且透明性良好、又溶媒殘存率為 1.0 質量%。

比較例 1

除了將實施例 1 的步驟 (3-1) 中的氣體改成氧濃度 21 體積%的空氣以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

步驟 (3-1) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 205 μ m、總光線透射率為 80.3%、YI 值為 4.0、霧度為 2.5% 且透明性降低。溶媒殘存率為 4.9 質量%。

又，步驟 (3-2) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 200 μ m、總光線透射率為 80%、YI 值為 5.0、霧度為 3.0% 且透明性惡化及觀察到薄膜的著色。溶媒殘存率為 0.8 質量%。

比較例 2

除了將實施例 1 的步驟 (3-2) 中的氣體改成氧濃度 21 體積%的空氣以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

步驟 (3-2) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 200 μ m、總光線透射率為 70%、YI 值為 77.0、霧度 1.5% 且透明性惡化及觀察到薄膜的著色。溶媒殘存率為 0.7 質量%。

比較例 3

除了將實施例 1 的步驟 (3-2) 中，乾燥溫度與吹向氣體的時間改成 455°C 、25 分鐘以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

步驟 (3-2) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $200\ \mu\text{m}$ 、總光線透射率為 69.3%、YI 值為 93.2、霧度 4.5% 且透明性惡化及觀察到薄膜的著色。溶媒殘存率為 0.3 質量%。

比較例 4

除了實施例 1 中不經歷步驟 (3-1)、將在步驟 (3-2) 中一邊以流速 3.2 m/s 吹向含有氧濃度 1000 ppm 之氮氣、一邊在 280°C 乾燥以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

可視，在遠紅外線加熱方式的乾燥機內部，薄膜係為拉伸，且於流動方向產生條紋而外觀不良。

比較例 5

除了在實施例 1 中，沒有經過步驟 (3-2) 以外，以與實施例 1 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

從所得到的薄膜剪裁採取 $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣後測定真空到達度，於 30 分鐘後達到 $1\text{ torr}(133\text{ Pa})$ 。已知所殘留的溶媒少且揮發了，真空度沒有提高，而無法真空蒸鍍。

實施例 9

步驟 (1)：一邊以定量泵規定量供給參考例 2 所得到的聚醯亞胺的有機溶媒溶液、一邊從 T 型模頭擠壓出來，並流延至回轉的不銹鋼製皮帶上。

步驟(2): 接著, 一邊以流速 6.4 m/s 對著流延物吹向加熱至 110°C 的氧濃度 10 體積%及氮 90 體積%的混合氣體、一邊乾燥 15 分鐘, 然後從途中以流速 7.2 m/s 對著流延物吹向加熱至 160°C 的氧濃度 10 體積%及氮 90 體積%的混合氣體、一邊乾燥 15 分鐘, 並從不銹鋼製皮帶上剝離下來, 得到厚度 $120\text{ }\mu\text{m}$ 的自己支持性薄膜。自己支持性薄膜的總光線透射率為 91.5%、YI 值為 2.16、霧度為 0.99%、殘存溶媒量為 23.6 質量%。

步驟(3-1): 使步驟(2)中所得到的自己支持性薄膜通過拉幅機式乾燥機, 並將氧濃度 10 體積%及氮 90 體積%的混合氣體於溫度 150°C 對著薄膜的上表面以流速 30 m/s 及對著薄膜的下表面以流速 20 m/s 吹向 30 秒鐘、於溫度 190°C 對著薄膜的上表面以流速 33 m/s 及對著薄膜的下表面以流速 22 m/s 吹向 35 秒鐘、然後於溫度 250°C 對著薄膜的上表面以流速 38 m/s 及對著薄膜的下表面以流速 25 m/s 吹向 25 秒鐘, 並在通過該乾燥機之際一邊使薄膜依往 MD 方向 2.0 倍、往 TD 方向 2.0 倍進行同時雙軸拉伸。所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $28\text{ }\mu\text{m}$ 、總光線透射率為 90.1%、YI 值為 1.2、霧度為 0.5%且透明性良好。又, 溶媒殘存率為 6.5 質量%。

步驟(3-2): 步驟(3-1)中所得到的薄膜係藉由遠紅外線加熱直接乾燥薄膜的同時, 一邊吹向經加熱含有 1000 ppm 氧的氮、一邊經過進行乾燥之乾燥機, 以流速 3.3 m/s 於 280°C 下吹向含有 1000 ppm 氧的氮 25 分鐘使其乾燥。最終所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、總光線透射率

為 90.1%、YI 值為 1.7、霧度為 0.5%且透明性良好、又溶媒殘存率為 1.2 質量%。

參考例 3

在具備溫度計、攪拌器、氮導入管及冷凝器之內容積為 60L 的 SUS316L 製反應器中，於氮氣流下，進料 2,2-雙 [4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷 (BAPP) 7.39kg (18.0mol)、做為溶媒之 γ -丁內酯 12.5kg 及 N,N-二甲基乙醯胺 3.13kg 使其溶解時，溫度上升至約 70℃。接著，花 1 小時分批投入與參考例 1 同樣方式合成之 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐 4.04kg (18.0mol)，且加入做為醯亞胺化觸媒之三乙基胺 91g (0.9mol) 之後，一邊昇溫至 180℃ 且餾去、回收生成水、一邊進行反應 6 小時。

於 3 小時後，餾去回收的水為 1.205kg，確認水的餾出結束之後，加入 N,N-二甲基乙醯胺 27.96kg。冷卻內溫至 60℃ 並取出聚醯亞胺的有機溶媒溶液 53.9kg。

將所得到的聚醯亞胺的有機溶媒溶液塗布至玻璃板，在 90℃ 的加熱板上加熱 1 小時並使溶媒蒸發之後，從玻璃板剝離下來以得到自立膜。將該自立膜固定於不銹鋼製的固定夾具上並在真空乾燥器中 200℃ 下加熱 5 小時使溶媒進一步蒸發，以得到撓性的膜厚為 100 μ m 的薄膜。測定該薄膜的 IR 光譜時，確認在 ν (C=O)=1772、1700 (cm^{-1}) 有醯亞胺環之特性吸收。該聚醯亞胺的玻璃轉移溫度為 260℃。

實施例 10

步驟(1): 以定量泵規定量供給參考例 3 所得到之聚醯亞胺的有機溶媒溶液、一邊從 T 型模頭擠壓出來，並流延至回轉的不銹鋼製皮帶上。

步驟(2): 接著，一邊以流速 4.3 m/s 對著流延物吹向加熱至 110°C 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 30 分鐘，然後從途中以流速 7.4 m/s 對著流延物吹向加熱至 130°C 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 30 分鐘後從不銹鋼製皮帶上剝離下來，以得到寬度 630 mm 、厚度 $126\text{ }\mu\text{ m}$ 的自己支持性薄膜。自己支持性薄膜的總光線透射率為 89.8%、YI 值為 2.80、霧度 1.10%、溶媒殘存率為 18.0 質量%。

步驟(3-1): 將步驟(2)中所得到的自己支持性薄膜水平通過拉幅機式乾燥機，並一邊將氧濃度 15 體積%及氮濃度 85 體積%的混合氣體，在溫度 140°C 從薄膜的上表面以流速 15 m/s 及從薄膜的下表面以流速 9.9 m/s 吹向 3 分 18 秒、在溫度 200°C 對著薄膜上表面以流速 15 m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9 m/s 吹向 9 分 24 秒、然後在溫度 170°C 對著薄膜上表面以流速 15 m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9 m/s 吹向 1 分 20 秒，並且在通過該乾燥機之際，一邊使薄膜依往 MD 方向 1.01 倍、往 TD 方向 1.06 倍進行同時雙軸拉伸。所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $110\text{ }\mu\text{ m}$ 、總光線透射率為 89.8%、YI 值為 2.97、霧度為 1.17%且透明性良好。又，溶媒殘存率為 7.1 質量%。

步驟(3-2): 利用修邊裝置切掉步驟(3-1)中所得薄膜的兩端各 40 mm 之後，再者，利用藉由遠紅外線加熱直接

加熱薄膜的同時，一邊以遠紅外線加熱器吹向經加熱之含有氧濃度 1000ppm 的氮、一邊進行乾燥之遠紅外線加熱方式的乾燥機，將含有氧濃度 1000ppm 之氮從薄膜的上下表面兩側，分別以流速 3.2m/s 於 195℃ 吹向 4.3 分鐘、以流速 4.2m/s 於 205℃ 吹向 6.4 分鐘、以流速 3.6m/s 於 220℃ 吹向 7.5 分鐘、以流速 4.2m/s 於 220℃ 吹向 6.4 分鐘、以流速 3.5m/s 於 220℃ 吹向 3.2 分鐘、以流速 3.6m/s 於 230℃ 吹向 7.5 分鐘、以流速 4.2m/s 於 240℃ 吹向 6.4 分鐘、以流速 3.5m/s 於 220℃ 吹向 3.2 分鐘使其乾燥。

步驟 (3-2) 中所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 103 μ m、寬度 550mm、總光線透射率為 89.8%、YI 值為 3.12、霧度 1.17% 且透明性優異，平坦性亦為良好。又溶媒殘存率為 0.9 質量%。

從如此所得到的薄膜剪裁採取 150mm $\times$ 150mm 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣且測定真空到達度時，以 30 分鐘達到 10^{-5} torr (133×10^{-5} Pa)。因此，認為可以真空蒸鍍。

比較例 6

除了實施例 10 中不經歷步驟 (3-1) 以外，以與實施例 10 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

然而，在步驟 (3-2) 遠紅外線加熱方式之乾燥機內部中薄膜係為拉伸，且於流動方向產生條紋而外觀不良。

比較例 7

除了實施例 10 中不經歷步驟(3-2)以外，以與實施例 10 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。從所得到的薄膜剪裁採取 150mm×150mm 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣且測定真空到達度時，在 30 分鐘後達到 1torr(133Pa)。所殘留的溶媒少且揮發，真空度沒有提高，而認為無法真空蒸鍍。

實施例 11

步驟(1)：以定量泵規定量供給參考例 2 所得到之聚醯亞胺的有機溶媒溶液、一邊從 T 型模頭擠壓出來，並流延至回轉的不銹鋼製皮帶上。

步驟(2)：接著，一邊以流速 6.6m/s 對著流延物吹向加熱至 120℃ 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 30 分鐘，然後從途中以流速 7.4m/s 對著流延物吹向加熱至 130℃ 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 30 分鐘後從不銹鋼製皮帶上剝離下來，以得到厚度 130 μ m、寬度 630mm 的自己支持性薄膜。自己支持性薄膜的總光線透射率為 90.2%、YI 值(Yellow Index)為 1.74、霧度為 1.10%、溶媒殘存率為 20.0 質量%。

步驟(3-1)：使步驟(2)中所得到的自己支持性薄膜水平通過拉幅機式乾燥機，並一邊將氧濃度 8 體積%及氮濃度 92 體積%的混合氣體於溫度 160℃ 對著薄膜上表面以流速 15m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9m/s 吹向 30 秒、於溫度 170℃ 對著薄膜上表面以流速 15m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9m/s 吹向 1 分 10 秒、於溫度 200℃ 對著薄膜

上表面以流速 15 m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9 m/s 吹向 5 分 22 秒，並且在通過該乾燥機之際，一邊往 MD 方向 1.01 倍、往 TD 方向 1.06 倍進行同時雙軸拉伸，最後鬆弛 0.97 倍後取出。所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $112\text{ }\mu\text{ m}$ 、總光線透射率為 90.2%、YI 值為 1.80、霧度為 1.10% 且透明性良好。又，溶媒殘存率為 5.9 質量%。

步驟 (3-2): 利用修邊裝置切掉步驟 (3-1) 中所得薄膜的兩端各 40 mm 之後，再者，利用藉由遠紅外線加熱直接加熱薄膜的同時，一邊以遠紅外線加熱器吹向經加熱之含有氧濃度 1000 ppm 的氮、一邊進行乾燥之遠紅外線加熱方式的乾燥機，將含有氧濃度 1000 ppm 之氮從薄膜的上下表面兩側，分別以流速 3.2 m/s 於 175°C 吹向 2 分 9 秒、以流速 4.2 m/s 於 195°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.6 m/s 於 205°C 吹向 3 分 45 秒、以流速 4.2 m/s 於 205°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.5 m/s 於 205°C 吹向 1 分 36 秒、以流速 3.2 m/s 於 205°C 吹向 2 分 9 秒、以流速 4.2 m/s 於 220°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.6 m/s 於 240°C 吹向 3 分 45 秒、以流速 4.2 m/s 於 240°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.5 m/s 於 220°C 吹向 1 分 36 秒、以流速 3.2 m/s 於 220°C 吹向 2 分 9 秒、以流速 4.2 m/s 於 260°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.6 m/s 於 280°C 吹向 3 分 45 秒、以流速 4.2 m/s 於 280°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.5 m/s 於 220°C 吹向 1 分 36 秒使其乾燥。最終所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $103\text{ }\mu\text{ m}$ 、寬度 550 mm 、總光線透射率為 90.2%，

YI 值為 1.82、霧度 1.10%且透明性優異，平坦性亦為良好。又溶媒殘存率為 0.9 質量%。

從如此所得到的薄膜剪裁採取 150mm×150mm 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣且測定真空到達度時，以 30 分鐘達到 $10^{-5}\text{torr}(133\times 10^{-5}\text{Pa})$ 。因此，認為可以真空蒸鍍。

實施例 12

步驟(1)：以定量泵規定量供給參考例 2 所得到之聚醯亞胺的有機溶媒溶液、一邊從 T 型模頭擠壓出來，並流延至回轉的不銹鋼製皮帶上。

步驟(2)：接著，一邊以流速 6.6m/s 對著流延物吹向加熱至 120℃ 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 30 分鐘，然後從途中以流速 7.4m/s 對著流延物吹向加熱至 130℃ 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 30 分鐘後從不銹鋼製皮帶上剝離下來，以得到厚度 60 μm 、寬度 630mm 的自己支持性薄膜。自己支持性薄膜的總光線透射率為 90.2%、YI 值 (Yellow Index) 為 1.88、霧度為 1.04%、溶媒殘存率為 16.0 質量%。

步驟(3-1)：使步驟(2)中所得到的自己支持性薄膜水平通過拉幅機式乾燥機，並一邊將氧濃度 10 體積%及氮濃度 90 體積%的混合氣體於溫度 160℃ 對著薄膜上表面以流速 15m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9m/s 吹向 30 秒、於溫度 170℃ 對著薄膜上表面以流速 15m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9m/s 吹向 1 分 10 秒、於溫度 200℃ 對著薄膜

上表面以流速 15 m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9 m/s 吹向 5 分 22 秒，並且在通過該乾燥機之際，一邊往 MD 方向 1.01 倍、往 TD 方向 1.06 倍進行同時雙軸拉伸，最後鬆弛 0.97 倍後取出。所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $112\text{ }\mu\text{ m}$ 、總光線透射率為 90.2%、YI 值為 1.80、霧度為 1.10% 且透明性良好。又，溶媒殘存率為 4.9 質量%。

步驟(3-2): 利用修邊裝置切掉步驟(3-1)中所得薄膜的兩端各 40 mm 之後，再者，利用藉由遠紅外線加熱直接加熱薄膜的同時，一邊以遠紅外線加熱器吹向經加熱之含有氧濃度 1000 ppm 的氮、一邊進行乾燥之遠紅外線加熱方式的乾燥機，將含有氧濃度 1000 ppm 之氮從薄膜的上下表面兩側，分別以流速 3.2 m/s 於 220°C 吹向 2 分 9 秒、以流速 4.2 m/s 於 260°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.6 m/s 於 280°C 吹向 3 分 45 秒、以流速 4.2 m/s 於 280°C 吹向 3 分 12 秒、以流速 3.5 m/s 於 220°C 吹向 1 分 36 秒使其乾燥。最終所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $103\text{ }\mu\text{ m}$ 、寬度 550 mm 、總光線透射率為 90.2%、YI 值為 1.82、霧度為 1.10% 且透明性優異，平坦性亦為良好。又溶媒殘存率為 0.7 質量%。

從所得到的薄膜剪裁採取 $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣且測定真空到達度時，在 30 分鐘後達到 $10^{-5}\text{ torr}(133\times 10^{-5}\text{ Pa})$ ，而認為可能無法真空蒸鍍。

比較例 8

除了實施例 11 中不經歷步驟(3-2)以外，以與實施例 11 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

從所得到的薄膜剪裁採取 150mm×150mm 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣且測定真空到達度時，在 30 分鐘後達到 1torr(133Pa)。所殘留的溶媒少且揮發，真空度沒有提高，而認為無法真空蒸鍍。

比較例 9

除了實施例 11 中不經歷步驟(3-1)、在步驟(3-2)中改成一邊以流速 3.3m/s 吹向含有氧濃度 300ppm 之氮、一邊在 280℃ 使其乾燥以外，以與實施例 11 同樣地得到聚醯亞胺薄膜。

可是，在遠紅外線加熱方式的乾燥機內部中，薄膜拉伸且於流動方向產生條紋而外觀不良。

比較例 10

除了實施例 12 中不經歷步驟(3-2)以外，以與實施例 12 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。

從所得到的薄膜剪裁採取 150mm×150mm 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣且測定真空到達度時，在 30 分鐘後達到 1torr(133Pa)。所殘留的溶媒少且揮發，真空度沒有提高，而認為無法真空蒸鍍。

比較例 11

除了實施例 12 中不經歷步驟(3-1)、在步驟(3-2)中改成一邊以流速 3.3m/s 吹向含有氧濃度 300ppm 之氮、一邊在 240℃ 使其乾燥以外，以與實施例 11 同樣地得到聚醯亞胺薄膜。

可是，在遠紅外線加熱方式的乾燥機內部中，薄膜拉伸且於流動方向產生條紋而外觀不良。

實施例 13

步驟(1)：以定量泵規定量供給參考例 3 所得到之聚醯亞胺的有機溶媒溶液、一邊從 T 型模頭擠壓出來，並流延至回轉的不銹鋼製皮帶上。

步驟(2)：接著，一邊以流速 4.3 m/s 對著流延物吹向加熱至 110°C 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 50 分鐘，然後從途中以流速 9.4 m/s 對著流延物吹向加熱至 140°C 的氧濃度 15 體積%及氮 85 體積%的混合氣體、一邊乾燥 50 分鐘後從不銹鋼製皮帶上剝離下來，以得到寬度 630 mm 、厚度 $242\text{ }\mu\text{ m}$ 的自己支持性薄膜。自己支持性薄膜的總光線透射率為 89.5%、YI 值為 2.81、霧度為 1.14%、溶媒殘存率為 20.0 質量%。

步驟(3-1)：使步驟(2)中所得到的自己支持性薄膜水平通過拉幅機式乾燥機，並一邊將氧濃度 10 體積%及氮濃度 90 體積%的混合氣體於溫度 140°C 對著薄膜上表面以流速 15 m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9 m/s 吹向 4 分 57 秒、於溫度 2000°C 對著薄膜上表面以流速 15 m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9 m/s 吹向 14 分 6 秒、然後於溫度 170°C 對著薄膜上表面以流速 15 m/s 及對著薄膜下表面以流速 9.9 m/s 吹向 2 分，並且在通過該乾燥機之際，一邊往 MD 方向 1.01 倍、往 TD 方向 1.06 倍進行同時雙軸拉伸。所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 $216\text{ }\mu\text{ m}$ 、總光線透射率

為 89.5%、YI 值為 2.90、霧度為 1.17%且透明性良好。
又，溶媒殘存率為 5.8 質量%。

步驟(3-2):利用修邊裝置切掉步驟(3-1)中所得薄膜的兩端各 40mm 之後，再者，利用藉由遠紅外線加熱直接加熱薄膜的同時，一邊以遠紅外線加熱器吹向經加熱之含有氧濃度 200ppm 的氮、一邊進行乾燥之遠紅外線加熱方式的乾燥機，將含有氧濃度 200ppm 之氮從薄膜的上下表面兩側，分別以流速 3.2m/s 於 195℃吹向 6 分 27 秒、以流速 4.2m/s 於 205℃吹向 9 分 36 秒、以流速 3.6m/s 於 220℃吹向 11 分 15 秒、以流速 4.2m/s 於 220℃吹向 9 分 36 秒、以流速 3.5m/s 於 220℃吹向 4 分 48 秒、以流速 3.6m/s 於 230℃吹向 11 分 15 秒、以流速 4.2m/s 於 240℃吹向 9 分 36 秒、以流速 3.5m/s 於 220℃吹向 4 分 48 秒使其乾燥。最終的所得到的聚醯亞胺薄膜的厚度為 202 μ m、寬度 550mm、總光線透射率為 89.5%、YI 值為 3.02、霧度為 1.17%且透明性優異，平坦性亦為良好。又溶媒殘存率為 1.3 質量%。

從所得到的薄膜剪裁採取 150mm×150mm 尺寸的薄膜 1 片，裝入真空室以真空泵排氣後測定真空到達度時，在 30 分鐘到達 10^{-5} torr(133×10^{-5} Pa)。因此，認為是可以真空蒸鍍。

比較例 12

除了在實施例 13 的步驟(3-1)中使用空氣以外，以與實施例 13 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。然而，步驟(3-1)

中所得到的薄膜的總光線透射率為 78.5%、YI 值為 4.77、霧度為 1.20%且明顯變黃了。

比較例 13

除了在實施例 13 的步驟 (3-2) 中使用氧濃度 7 體積 % 及氮濃度 93 體積 % 的混合氣體以外，以與實施例 13 同樣的方式得到聚醯亞胺薄膜。然而，步驟 (3-2) 中所得到的薄膜的總光線透射率為 84.5%、YI 值為 3.62、霧度為 1.17% 且明顯變黃了。

產業上的利用可能性

本發明所得到的無色透明樹脂薄膜係無色透明性非常的高、耐熱性及平坦性優異，且可有效地使用於液晶顯示元件、有機 EL 顯示元件的透明基板或薄膜電晶體基板，撓性印刷配線基板等。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

一種耐熱性及平坦性為良好的無色透明樹脂薄膜之製法及裝置，其係藉由在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液，並使其乾燥之溶液流延法以製造樹脂薄膜之方法，其依序至少含有下述的步驟(1)、步驟(2)及步驟(3)，

(1)在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液之步驟，

(2)一邊對於支持體上的流延物吹向含氧量為 0.001 體積%以上～15 體積%以下，100℃以上～170℃以下的氣體，一邊使有機溶媒揮發，並從支持體上剝離下來當作自己支持性薄膜之步驟，

(3)依序進行下述步驟(3-1)及步驟(3-2)之步驟：

(3-1)使用 1 部以上吹向經加熱氣體之吹向形式的乾燥機，一邊對自己支持性薄膜吹向含氧量為 15 體積%以下，100℃以上～250℃以下之氣體，一邊減低該薄膜中的有機溶媒殘存率之步驟，

(3-2)使用 1 部以上吹向經加熱氣體之吹向形式的乾燥機，一邊對自己支持性薄膜吹向含氧量為 5 體積%以下，150℃以上～400℃以下之氣體，一邊減低該薄膜中的有機溶媒殘存率之步驟。

六、英文發明摘要：

A method and device for producing colorless and transparent resin film having excellent heat resistance and flatness, which the said method for producing resin film by the solution casting method that casting and drying an organic solvent solution of polyamic acid or polyimide in the supporter; and at least comprises steps (1), (2) and (3) mentioned-above in order:

(1) Step for casting organic solvent solution of polyamic acid or polyimide in the supporter;

(2) Step for blowing the casting with gas having oxygen content more than 0.001 volume % and less than 15 volume % in the temperature range of 100~170°C, and then peeling from the supporter as the self-supporting film;

(3) Step containing the step (3-1) and step (3-2) in order:

(3-1) Step of using more than one blowing type dryer for blowing the heated gas in order to blow gas, which has oxygen content less than 15 volume % in the temperature ranging more than 100°C and less than 250°C, to the self-supporting film, and then reducing the survival rate of the said organic solvent in the film;

(3-2) Step of using more than one blowing type dryer for blowing the heated gas in order to blow gas, which has oxygen content less than 5 volume % in the temperature ranging more than 150°C and less than 400°C, to the self-supporting film, and then reducing the survival rate of the said organic solvent in the film.

十、申請專利範圍：

1. 一種無色透明樹脂薄膜之製法，其特徵係藉由在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液，並使其乾燥之溶液流延法以製造樹脂薄膜之方法，其依序至少含有下述的步驟(1)、步驟(2)及步驟(3)，

(1)在支持體上流延聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液之步驟，

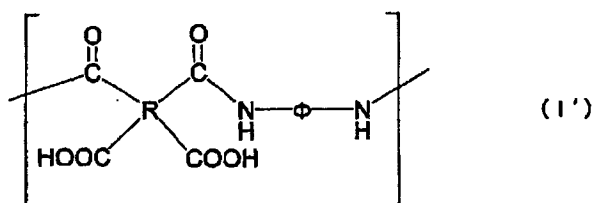
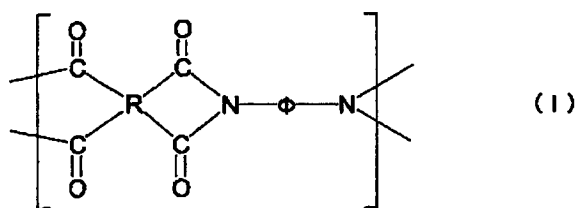
(2)一邊對於支持體上的流延物吹向含氧量為 0.001 體積%以上～15 體積%以下，100℃以上～170℃以下的氣體，一邊使有機溶媒揮發，並從支持體上剝離下來當作自己支持性薄膜之步驟，

(3)依序進行下述步驟(3-1)及步驟(3-2)之步驟：

(3-1)使用 1 部以上吹向經加熱氣體之吹向形式的乾燥機，一邊對自己支持性薄膜吹向含氧量為 15 體積%以下，100℃以上～250℃以下之氣體，一邊減低該薄膜中的有機溶媒殘存率之步驟，

(3-2)使用 1 部以上吹向經加熱氣體之吹向形式的乾燥機，一邊對自己支持性薄膜吹向含氧量為 5 體積%以下，150℃以上～400℃以下之氣體，一邊減低該薄膜中的有機溶媒殘存率之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之無色透明樹脂薄膜之製法，其中聚醯亞胺係具有下述式(I)所示重複單位之聚醯亞胺，聚醯胺酸係具有下述通式(I')所示重複單位之聚醯胺酸，



(式中，R 係碳數 4～39 的 4 價脂肪族烴基或脂環式烴基， Φ 係碳數 2～39 的 2 價脂肪族烴基、脂環族式烴基、芳香族烴基、或此等組合之基，結合基係可含有選自於由 -O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-OSi(CH₃)₂-、-C₂H₄O-及 -S-所構成群組之至少 1 個基)。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之無色透明樹脂薄膜之製法，其中前述有機溶媒係選自於由 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、二甲亞砜、六甲基磷醯胺、四氫噁吩 1,1-二氧(環丁砜、四氫噁吩砜)、P-氯苯酚、m-甲酚、2-氯-4-羥基甲苯、1,3-二氧雜戊環、環己酮、環戊酮、1,4-二噁烷、 ϵ -己內醯胺、二氯甲烷及氯仿所構成群組之至少 1 種。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其係在步驟(3-1)中，使用比步驟(2)最後使用之氣體溫度高 1～100℃ 溫度的氣體。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其係在步驟(3-2)中，使用比步驟(3-1)最後使用之氣體溫度高 1～100℃ 溫度的氣體。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其中步驟 (3-1) 所使用之乾燥機係為拉幅機式乾燥機，步驟 (3-2) 所使用之乾燥機係遠紅外線加熱方式乾燥機。
7. 如申請專利範圍第 6 項之無色透明樹脂薄膜之製法，其係在步驟 (3-1) 中以乾燥機進行乾燥之際，薄膜係往 MD 方向及 / 或 TD 方向拉伸 1.01 ~ 6 倍。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其係在步驟 (2) 中，吹向流延物之氣體流速為 1 公尺 / 秒以上 ~ 36 公尺 / 秒以下。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其係在步驟 (3-1) 中，吹向自己支持性薄膜的上表面及下表面之氣體流速係分別為 0.1 公尺 / 秒以上 ~ 44 公尺 / 秒以下。
10. 如申請專利範圍第 9 項之無色透明樹脂薄膜之製法，其係在步驟 (3-1) 中，吹向自己支持性薄膜的下表面之氣體流速係為吹向上表面氣體流速的 0.3 ~ 1.1 倍。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其係在步驟 (3-2) 中，吹向自己支持性薄膜的上表面及下表面之氣體流速係分別為 0.1 公尺 / 秒以上 ~ 44 公尺 / 秒以下。
12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其中前述支持體為不銹鋼製。
13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其中自己支持性薄膜的有機溶媒殘存率

在步驟(2)結束後為 30 質量%以下，在步驟(3-1)結束後為 15 質量%以下，在步驟(3-2)結束後為 3 質量%以下。

14. 如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之無色透明樹脂薄膜之製法，其中所得到的無色透明樹脂薄膜之全光透過率為 88%以上，YI 值(黃色度)為 3 以下及霧值為 1.5 以下。

15. 一種無色透明樹脂薄膜之製造裝置，其特徵係其為藉由溶液流延法製造樹脂薄膜之裝置，其係至少具備：

製膜機，其藉由對於流延於支持體上之聚醯胺酸或聚醯亞胺的有機溶媒溶液，吹向含氧量為 0.001 體積%以上～15 體積%以下，100℃以上～170℃以下的氣體，使該有機溶媒溶液中的有機溶媒揮發以得到自己支持性薄膜；

從支持體剝離自己支持性薄膜之剝離裝置；

吹向含氧量為 15 體積%以下，100℃以上～250℃以下氣體之吹向形式的乾燥機；及

吹向含氧量為 5 體積%以下，150℃以上～400℃以下氣體之吹向形式的乾燥機，

該無色透明樹脂薄膜的全光透過率為 88%以上，YI 值(黃色度)為 3 以下及霧值為 1.5 以下。

16. 如申請專利範圍第 15 項之無色透明樹脂薄膜之製造裝置，其中至少有一部乾燥機為具有雙軸拉伸機能之乾燥機。

17. 如申請專利範圍第 15 或 16 項之無色透明樹脂薄膜之製

造裝置，其中至少有一部乾燥機為具有能吹向不同溫度氣體之 2 個以上區域的乾燥機。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。