(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118974146 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380032211.0
(22)申请日 2023.04.06
(30)优先权数据
2022-064795 2022.04.08 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/014281 2023.04.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/195525 JA 2023.10.12
(71)申请人 株式会社钟化
地址 日本
(72)发明人 小川纮平 片山敬介
(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)

权利要求书2页 说明书26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与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和在薄膜面内与上述第一方向正交的第二方向的折射率n_2的平均值n_H、以及薄膜厚度方向的折射率n_3满足$n_H-n_3\geq0.0140$。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与丙烯酸系树脂的未拉伸薄膜沿至少一个方向进行拉伸而制造。薄膜也可以为双轴拉伸薄膜。

CN 118974146 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和在薄膜面内与所述第一方向正交的第二方向的折射率n_2的平均值n_H、以及薄膜的厚度方向的折射率n_3满足$n_H-n_3\geq0.0140$,

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,所述第一方向的折射率n_1与所述第二方向的折射率n_2满足$100\times(n_1-n_2)/n_2<1.0$。

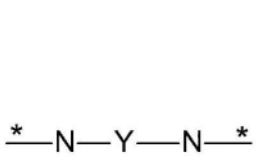
3.根据权利要求1或2所述的薄膜,其中,所述第一方向的拉伸弹性模量和所述第二方向的拉伸弹性模量均为3.5GPa以上。

4.根据权利要求1或2所述的薄膜,其为沿至少一个方向进行了拉伸的拉伸薄膜。

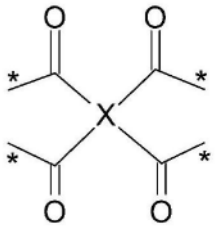
5.根据权利要求4所述的薄膜,其为双轴拉伸薄膜。

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

7.根据权利要求1或2所述的薄膜,其中,所述聚酰亚胺具有通式(IIa)所示的源自二胺的结构和通式(IIIa)所示的源自四羧酸二酐的结构,



(IIa)



(IIIa)

Y为属于2价有机基团的二胺残基,X为属于4价有机基团的四羧酸二酐残基,

所述源自二胺的结构和所述源自四羧酸二酐的结构中的至少任一者具有氟烷基。

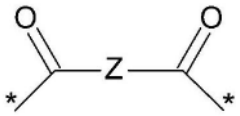
8.根据权利要求7所述的薄膜,其中,所述聚酰亚胺包含源自具有氟烷基的二胺的结构作为所述源自二胺的结构。

9.根据权利要求8所述的薄膜,其中,具有氟烷基的二胺为氟烷基取代联苯胺。

10.根据权利要求8所述的薄膜,其中,具有氟烷基的二胺为2,2'-双(三氟甲基)联苯胺。

11.根据权利要求7所述的薄膜,其中,所述聚酰亚胺包含源自选自由具有氟烷基的四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐组成的组中的1种以上四羧酸二酐的结构作为所述源自四羧酸二酐的结构。

12.根据权利要求7所述的薄膜,其中,所述聚酰亚胺进一步包含通式(Va)所示的源自二羧酸的结构:



(Va)

Z为属于2价有机基团的二羧酸残基。

13.根据权利要求1或2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。

14.根据权利要求1或2所述的薄膜,其中,所述丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度为80℃

以上。

15.根据权利要求1或2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。

16.一种薄膜的制造方法,其为权利要求1或2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进行拉伸。

17.根据权利要求16所述的薄膜的制造方法,其中,对所述未拉伸薄膜进行双轴拉伸。

18.根据权利要求16所述的薄膜的制造方法,其中,拉伸时的温度低于250℃。

19.根据权利要求16所述的薄膜的制造方法,其中,将使聚酰亚胺和丙烯酸系树脂溶解于有机溶剂中而成的树脂溶液涂布于支撑体上,将所述有机溶剂去除,从而制作所述未拉伸薄膜。

20.一种图像显示装置,其在图像显示面板的辨识侧表面具备权利要求1或2所述的薄膜。

21.根据权利要求20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)(例如专利文献1)。另外,也提出将具有酰胺结构的聚酰亚胺(所谓的"聚酰胺酰亚胺")用作覆盖薄膜的材料(例如专利文献2)。

[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中记载了通过对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

[0007] 专利文献2:国际公开第2013/048126号

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 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为黄色,有透明性降低的倾向,不易兼顾透明性与较高的机械强度。

[0010] 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。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明涉及一种包含聚酰亚胺与丙烯酸系树脂且具有折射率各向异性的薄膜,薄膜面内的平均折射率n_H与薄膜厚度方向的折射率n_3的差n_H-n_3为0.0140以上。

[0013] 薄膜面内的平均折射率n_H为在薄膜面内折射率最大的第一方向的折射率n_1和在薄膜面内与第一方向正交的第二方向的折射率n_2的平均值。第一方向的折射率n_1与第二方向的折射率n_2也可以满足$100\times(n_1-n_2)/n_2<1.0$。

[0014] 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。

[0015] 薄膜中包含的聚酰亚胺具有源自二胺的结构和源自四羧酸二酐的结构。一个实施方式中,聚酰亚胺优选源自二胺的结构(二胺成分)和源自四羧酸二酐的结构(酸二酐成分)的至少任一者具有氟烷基。聚酰亚胺也可以为除源自二胺的结构和源自四羧酸二酐的结构

以外还包含源自二羧酸的结构的聚酰胺酰亚胺。

[0016] 聚酰亚胺优选包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分。作为具有氟烷基的二胺的例子,可例举2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)等氟烷基取代联苯胺。

[0017] 聚酰亚胺优选包含选自由具有氟烷基的四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐组成的组的1种以上作为酸二酐成分。

[0018] 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80℃以上。

[0019] 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这两者可以为3.5GPa以上。

[0020] 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。薄膜也可以为双轴拉伸薄膜。拉伸时的温度可以低于250℃。

[0021] 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。

[0022] 发明的效果

[0023] 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。

具体实施方式

[0024] 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的相容而表现出透明性。本发明的薄膜具有折射率各向异性,且薄膜面内的平均折射率n_H与薄膜厚度方向的折射率n_3的差n_H-n_3为0.0140以上。即,薄膜面内的平均折射率n_H与厚度方向的折射率n_3满足$n_H-n_3\geq0.0140$。

[0025] 薄膜面内的平均折射率n_H为在薄膜面内折射率最大的第一方向的折射率n_1和在薄膜面内与第一方向正交的第二方向的折射率n_2的平均值。第一方向的折射率n_1与第二方向的折射率n_2优选为满足$100\times(n_1-n_2)/n_2<1.0$。

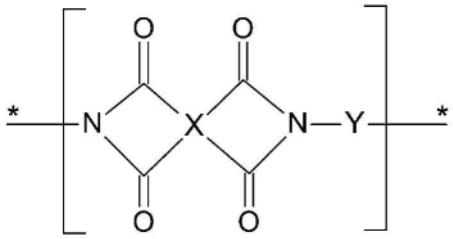
[0026] 具有折射率各向异性的薄膜的制造方法没有特别限定。例如由包含表现出相容性的聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的树脂组合物(树脂混合物)制作薄膜,将此薄膜沿至少一个方向进行拉伸,从而赋予折射率各向异性。满足$100\times(n_1-n_2)/n_2<1.0$的薄膜例如通过对薄膜进行双轴拉伸而得到。

[0027] [聚酰亚胺]

[0028] 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。

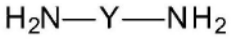
[0029] 聚酰亚胺为具有通式(I)所示的结构单元的聚合物,通过使由四羧酸二酐(以下,有时记载为"酸二酐")与二胺的加聚而得到的聚酰胺酸进行脱水环化来获得。即,聚酰亚胺为四羧酸二酐与二胺的缩聚物,具有源自酸二酐的结构(酸二酐成分)和源自二胺的结构

(二胺成分)。需要说明的是,聚酰亚胺也可以通过基于二异氰酸酯与酸二酐的脱羧的缩合而合成。

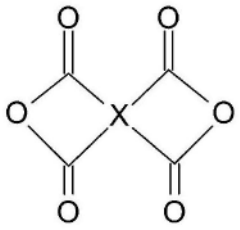
[0030] 

(I)

[0031] 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。

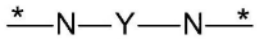
[0032] 

(II)

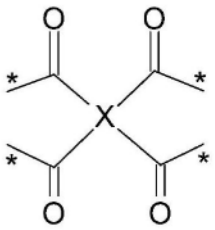


(III)

[0033] 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。

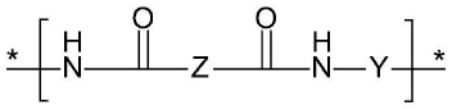
[0034] 

(IIa)



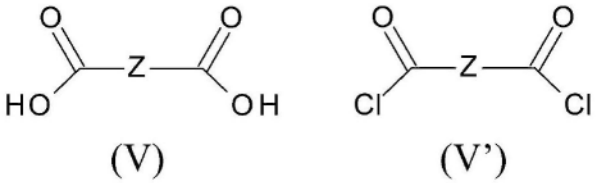
(IIIa)

[0035] 聚酰亚胺除包含通式(I)所示的酰亚胺结构单元外,也可以包含下述通式(IV)所示的结构单元(酰胺结构单元)。除酰亚胺结构单元外还包含酰胺结构单元的聚酰亚胺也称为聚酰胺酰亚胺。

[0036] 

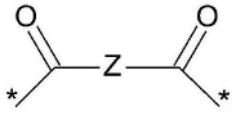
(IV)

[0037] 通式(IV)中,Y和Z为2价有机基团。与通式(I)同样,Y为二胺残基。Z为二羧酸残基,且为从下述通式(V)所示的二羧酸中去除2个羧基而成的有机基团。需要说明的是,在聚酰胺酰亚胺的合成中,可优选地使用通式(V')所示的二羧酸二酰氯代替二羧酸。也可以使用二羧酸酐代替二羧酸。

[0038] 

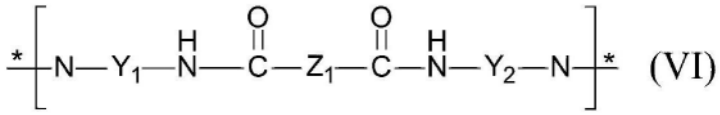
(V) (V')

[0039] 通过上述通式(IIa)所示的源自二胺的结构与下述通式(Va)所示的源自二羧酸的结构形成酰胺键,从而形成通式(V)所示的酰胺结构单元。即,聚酰胺酰亚胺包含源自二胺的结构(IIa)、源自四羧酸二酐的结构(IIIa)和源自二羧酸的结构(Va)。

[0040] 

(Va)

[0041] 需要说明的是,聚酰胺酰亚胺包含源自二胺的结构(IIa)键合于源自二羧酸的结构(Va)的两端的下述通式(VI)的结构。

[0042]  (VI)

[0043] 通式(VI)中,Y_1和Y_2为二胺残基,Z_1为二羧酸残基。将通式(VI)中的[-Y_1-NH-CO-Z_1-CO-NH-Y_2-]部分视为1个2价有机基团时,该2价有机基团可视为包含2个酰胺键的二胺残基Y。即,通式(I)中二胺残基Y包含酰胺键的聚酰亚胺为聚酰胺酰亚胺,可以说聚酰胺酰亚胺是聚酰亚胺中的一种。下文中,只要没有特别说明,则“聚酰亚胺”包含“聚酰胺酰亚胺”。

[0044] 如上所述,聚酰亚胺除了由四羧酸二酐和二胺经由聚酰胺酸来合成的方法以外,也可以基于四羧酸二酐与二异氰酸酯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四羧酸二酐或二胺时,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示为“酸二酐成分”,将相当于二胺残基的结构表示为“二胺成分”。另外,虽然聚酰胺酰亚胺的合成中使用二羧酸二酰氯或二羧酸酐等二羧酸衍生物,但得到的聚酰胺酰亚胺具有从二羧酸中去除2个羧基而成的结构Z(二羧酸残基)。因此,即使在聚酰亚胺的合成中使用的起始原料为二羧酸衍生物时,也将相当于二羧酸残基的结构表示为“二羧酸成分”。

[0045] 聚酰亚胺可包含多种二胺残基Y,可包含多种四羧酸二酐残基X,也可以包含多种二羧酸残基Z。以下,对作为构成聚酰亚胺的单体单元的二胺成分和四羧酸二酐成分、以及聚酰亚胺为聚酰胺酰亚胺时的二羧酸成分进行举例说明。

[0046] <二胺>

[0047] 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,优选包含具有氟烷基的二胺。具有氟烷基的二胺中,特别优选氟烷基取代联苯胺。通过包含氟烷基取代联苯胺作为二胺成分,有聚酰亚胺的溶解性及透明性提高,且与丙烯酸系树脂的相容性提高的倾向。

[0048] (氟烷基取代联苯胺)

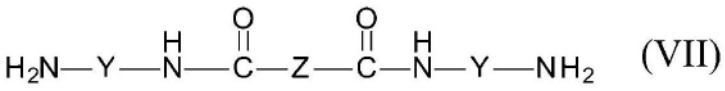
[0049] 作为氟烷基取代联苯胺的例子,可列举:2-氟联苯胺、3-氟联苯胺、2,3-二氟联苯胺、2,5-二氟联苯胺、2,6-二氟联苯胺、2,3,5-三氟联苯胺、2,3,6-三氟联苯胺、2,3,5,6-四氟联苯胺、2,2'-二氟联苯胺、3,3'-二氟联苯胺、2,3'-二氟联苯胺、2,2',3-三氟联苯胺、2,3,3'-三氟联苯胺、2,2',5-三氟联苯胺、2,2',6-三氟联苯胺、2,3',5-三氟联苯胺、2,3',6-三氟联苯胺、2,2',3,3'-四氟联苯胺、2,2',5,5'-四氟联苯胺、2,2',6,6'-四氟联苯胺、2,2',3,3',6,6'-六氟联苯胺、2,2',3,3',5,5',6,6'-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。

[0050] 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。

[0051] 相对于二胺成分总量,氟烷基取代联苯胺的含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,也可以为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,有与丙烯酸系树脂的相容性提高,且薄膜的着色受到抑制,进而铅笔硬度或弹性模量等机械强度变高的倾向。

[0052] (具有酰胺键的二胺)

[0053] 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(VII)所示。

[0054] 

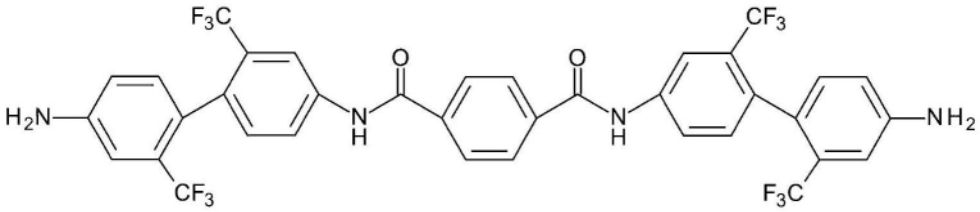
$$H_2N-Y-\overset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Z-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-Y-NH_2 \quad (VII)$$

[0055] 通式(VII)中,Y为二胺残基,Z为二羧酸残基。通式(VII)所示的含酰胺结构的二胺由1个二羧酸(衍生物)和2个二胺构成,因此在聚酰亚胺(聚酰胺酰亚胺)的组成的计算中,视为具有1个二羧酸残基和2个二胺残基者。通式(VII)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。

[0056] 对于包含通式(VII)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,因此相当于聚酰胺酰亚胺。聚酰胺酰亚胺的合成中,也可以通过使用胺末端的酰胺低聚物代替二羧酸衍生物作为单体,从而合成包含通式(IV)所示的结构的聚酰亚胺(即,聚酰胺酰亚胺)。也可以将胺末端的酰胺低聚物与二羧酸衍生物组合使用。

[0057] 通式(VII)所示的具有酰胺结构的二胺中的二羧酸没有特别限定,可应用聚酰胺酰亚胺的合成中使用的各种脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸、脂环式二羧酸和杂环式二羧酸。下文对二羧酸成分的详情进行说明。包含二胺与二羧酸的缩合结构的化合物的制备中,也可以使用二羧酸二酰氯或二羧酸酐等二羧酸衍生物代替二羧酸。

[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] (具有氟烷基的二胺)

[0061] 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。

[0062] 聚酰亚胺也可以含有不含氟烷基的二胺作为二胺成分。不含氟烷基的二胺中,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,可例举:脂环式二胺、具有芴骨架的二胺、具有砜基的二胺、含氟二胺。

[0063] (含氟二胺)

[0064] 作为含氟二胺(不包含氟烷基者),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。

[0065] (脂环式二胺)

[0066] 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。

[0067] (具有芴骨架的二胺)

[0068] 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。

[0069] (具有砜基的二胺)

[0070] 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。

[0071] (其他二胺)

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] <四羧酸二酐>

[0075] 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,聚酰亚胺优选包含具有氟烷基的四羧酸二酐和脂环式四羧酸二酐中的至少一者作为酸二酐成分。通过包含具有氟烷基的四羧酸二酐或脂环式四羧酸二酐作为酸酐成分,有聚酰亚胺的溶解性及透明性提高,且与丙烯酸系树脂的相容性提高的倾向。

[0076] (具有氟烷基的四羧酸二酐)

[0077] 作为具有氟烷基的四羧酸二酐,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-双(三氟甲基)均苯四甲酸二酐、4-(三氟甲基)-1H,3H-苯并[1,2-c:4,5-c']二呋喃-1,3,5,7-四酮、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)。

[0078] (脂环式四羧酸二酐)

[0079] 环式四羧酸二酐为具有脂环结构的四羧酸二酐。出于聚酰亚胺的透明性及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含芳香环且酸酐基键合于脂环。

[0080] 作为脂环式四羧酸二酐,可例举:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、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',6,6'四羧酸二酐等。其中,出于聚酰亚胺的透明性和机械强度的观点,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)、1,1'-双环己烷-3,3',4,4'-四羧酸-3,4:3',4'-二酐(H-BPDA),其中特别优选CBDA。

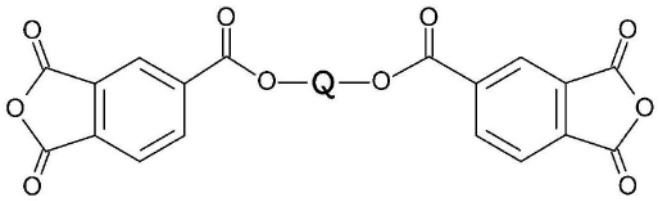
[0081] (其他酸二酐)

[0082] 聚酰亚胺也可以包含上述以外的四羧酸二酐作为酸二酐成分。作为上述以外的四羧酸二酐,可例举不含氟原子的芳香族四羧酸二酐。通过包含不含氟的芳香族四羧酸二酐,有时聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的相容性提高,且薄膜的机械强度提高。

[0083] 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。

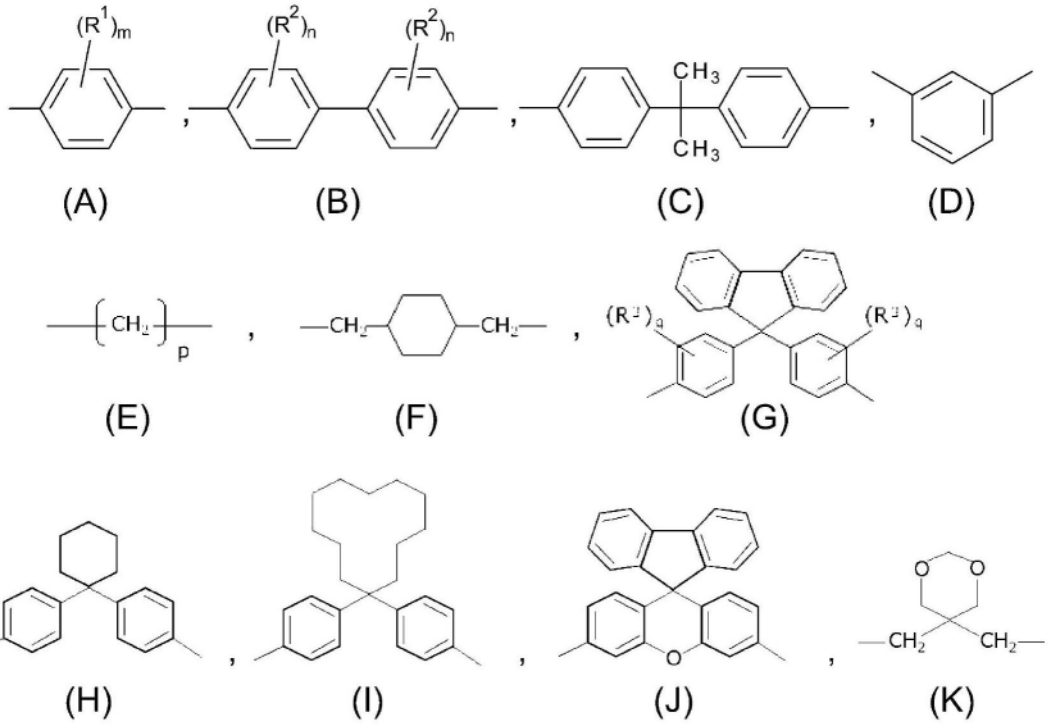
[0084] 出于聚酰亚胺的透明性和溶解性、以及与丙烯酸系树脂的相容性的观点,作为不含氟的芳香族四羧酸二酐,优选为均苯四甲酸二酐(PMDA)、苯偏四甲酸二酐(MPDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-氧二邻苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、4'-(4,4'-异丙叉基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐(BPADA)、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐(BPAF)、双(偏苯三甲酸酐)酯。

[0085] 双(偏苯三甲酸酐)酯由下述通式(1)表示。

[0086] 

(1)

[0087] 通式(1)中的Q为任意的2价有机基团,在Q的两端,羧基与Q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Q的具体例,可列举下述(A)~(K)。

[0088] 

(A) (B) (C) (D)

(E) (F) (G)

(H) (I) (J) (K)

[0089] 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,Q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)。

[0090] 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。

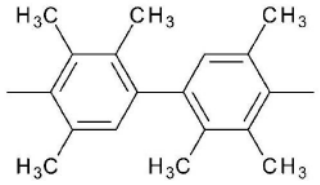
[0091] 式(C)所示的基团为从4,4'-异丙叉基二苯酚(双酚A)中除去2个羟基而成的基团。式(D)所示的基团为从间苯二酚中除去2个羟基而成的基团。

[0092] 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。

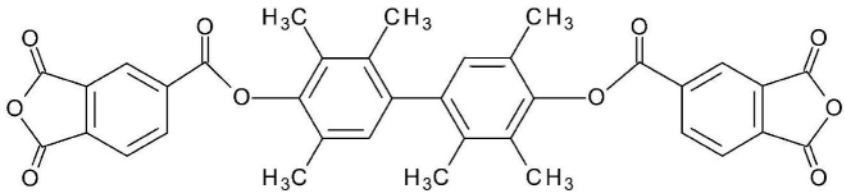
[0093] 式(F)所示的基团为从1,4-环已烷二甲醇中除去2个羟基而成的基团。

[0094] 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。

[0095] 双(偏苯三甲酸酐)酯优选为芳香族酯。作为Q,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Q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,Q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。

[0096]  (B1)

[0097] 通式(1)中Q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)。

[0098]  (3)

[0099] 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。

[0100] <二羧酸>

[0101] 如上所述,具有酰胺结构的聚酰亚胺(聚酰胺酰亚胺)的制备中使用二羧酸或二羧酸衍生物。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、4,4'-联苯二羧酸、2-氟对苯二甲酸等芳香族二羧酸;1,4-环已烷二羧酸、1,3-环已烷二羧酸、1,2-六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、1,3-环戊烷二羧酸、联(环已基)-4,4'-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。

[0102] 作为二羧酸衍生物,可使用二羧酸二酰氯、二羧酸酯、二羧酸酐等二羧酸衍生物。其中,从反应性高的方面出发,优选二羧酸二酰氯。

[0103] 出于聚酰胺酰亚胺的溶解性及与丙烯酸系树脂的相容性的观点,二羧酸优选芳香族二羧酸和脂环式二羧酸,特别优选芳香族二羧酸。芳香族二羧酸中,优选对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-联苯二羧酸、4,4'-氧二苯甲酸,其中优选对苯二甲酸和间苯二甲酸,特别优选对苯二甲酸。脂环式二羧酸中,优选1,4-环已烷二羧酸和联(环已基)-4,4'-二羧酸,特别优选1,4-环已烷二羧酸。

[0104] <聚酰亚胺的组成>

[0105] 本实施方式中使用的聚酰亚胺只要可溶于有机溶剂,且与丙烯酸系树脂表现出相

容性即可,其组成没有特别限定,如上所述,也可以为具有源自二羧酸成分的酰胺键的聚酰胺酰亚胺。

[0106] 聚酰亚胺优选二胺和酸二酐中的至少一者包含氟烷基。也可以使用包含氟烷基的二胺和包含氟烷基的酸二酐这两者。通过酸二酐和二胺中的至少一者包含氟烷基,有在有机溶剂中的溶解性及与丙烯酸系树脂的相容性提高的倾向。

[0107] 特别是,由于在多种溶剂中表现出与丙烯酸系树脂的相容性,因此,聚酰亚胺优选包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分。如上所述,具有氟烷基的二胺优选TFMB等氟烷基取代联苯胺。

[0108] 相对于聚酰亚胺的二胺成分总量,具有氟烷基的二胺的比率优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,也可以为80摩尔%以上、85摩尔%以上或90摩尔%以上。优选氟烷基取代联苯胺的量为上述范围,特别优选TFMB的量为上述范围。通过使TFMB等氟烷基取代联苯胺的含量较大,有薄膜的着色受到抑制、并且铅笔硬度或弹性模量等机械强度变高的倾向。

[0109] 聚酰亚胺包含不具有氟烷基的二胺作为二胺成分时,不具有氟烷基的二胺优选具有脂环式结构的二胺、具有醚结构的二胺、具有芴结构的二胺、具有砜基的二胺、具有氟烷基以外的含氟基团的二胺。

[0110] 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,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%。

[0111] 聚酰亚胺无论是否包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分,优选包含具有氟烷基的酸二酐和脂环式四羧酸二酐中的至少一者作为酸二酐成分。

[0112] 聚酰亚胺不包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分时,出于具有与丙烯酸系树脂的相容性的观点,优选包含具有氟烷基的酸二酐作为酸二酐成分。在该情况下,相对于聚酰亚胺的酸二酐成分总量,具有氟烷基的酸二酐的比率优选为40摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上,进一步优选为60摩尔%以上,也可以为70摩尔%以上、80摩尔%以上或90摩尔%以上。其中,特别优选6FDA的量为上述范围。

[0113] 聚酰亚胺包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分时,也可以不包含具有氟烷基的酸二酐作为酸二酐成分。即便在聚酰亚胺包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分时,也可以包含具有氟烷基的酸二酐作为酸二酐成分。

[0114] 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,具有氟烷基的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。

[0115] 聚酰亚胺包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分且不包含具有氟烷基的酸二酐作为酸二酐时,优选包含脂环式四羧酸二酐作为酸二酐成分。聚酰亚胺也可以包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分,且包含具有氟烷基的酸二酐和脂环式四羧酸二酐作为酸二酐成分。

[0116] 作为酸二酐成分,包含具有氟烷基的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,具有氟烷基的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具有氟烷基的四羧酸二酐。

[0117] 作为酸二酐成分,包含脂环式四羧酸二酐且不包含具有氟烷基的四羧酸二酐时,相对于酸二酐成分总量,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。

[0118] 包含具有氟烷基的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,具有氟烷基的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。

[0119] 无论是否包含具有氟烷基的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,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。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也可以为1摩尔%以上、5摩尔%以上、10摩尔%以上、15摩尔%或2摩尔%以上。

[0120] 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,还包含具有氟烷基的四羧酸二酐和/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,作为具有氟烷基的四羧酸二酐,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。

[0121] 包含具有氟烷基的四羧酸二酐作为酸二酐成分时,即便酸二酐的总量为具有氟烷基的四羧酸二酐,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,具有氟烷基的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。

[0122] 作为酸二酐成分,包含具有氟烷基的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,具有氟烷基的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,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,作为具有氟烷基的四羧酸二酐,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。

[0123] 聚酰亚胺包含通式(Va)所示的源自二羧酸的结构时,即为聚酰胺酰亚胺时,相对于通式(IIa)所示的源自二胺的结构100摩尔份,通式(IIIa)所示的源自四羧酸二酐的结构与通式(Va)所示的源自二羧酸的结构的总计优选为90～110摩尔份。相对于通式(IIa)的结构100摩尔份,通式(IIa)的结构与通式(Va)的结构的总计也可以为93～107摩尔份、95～105摩尔份、97～103摩尔份、或99～101摩尔份。

[0124] 聚酰胺酰亚胺中,相对于通式(IIIa)的结构与通式(Va)的结构的合计,通式(Va)的结构的比率优选为1～70摩尔%,更优选为2～60摩尔%,进一步优选为3～50摩尔%,也可以为5～45摩尔%或10～40摩尔%。通式(II)的结构与通式(Va)的结构的比率大致等于通式(I)的酰亚胺结构与通式(IV)的酰胺结构的比率。有通式(Va)的源自二羧酸的结构的比率越高,即酰胺结构的比率越高,则聚酰胺酰亚胺在有机溶剂中的溶解性越高的倾向。若通式(Va)的源自二羧酸的结构的比率为70摩尔%以下,则可对丙烯酸系树脂表现出优异的相容性。出于与丙烯酸系树脂的相容性及薄膜的机械强度的观点而言,源自二羧酸的结构的比率优选为50摩尔%以下。

[0125] 如上所述,作为聚酰胺酰亚胺的二羧酸成分,优选对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-联苯二羧酸、4,4'-氧二苯甲酸、1,4-环己烷二羧酸和联(环己基)-4,4'-二羧酸,其中,优选对苯二甲酸和间苯二甲酸,特别优选对苯二甲酸。

[0126] 聚酰胺酰亚胺优选包含这些二羧酸中的1种以上作为二羧酸成分。相对于聚酰胺酰亚胺的二羧酸成分总量,对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-联苯二羧酸、4,4'-氧二苯甲酸、1,4-环己烷二羧酸和联(环己基)-4,4'-二羧酸的量的总计优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,也可以为75摩尔%以上、80摩尔%以上、85摩尔%以上、90摩尔%以上或95摩尔%以上。相对于聚酰胺酰亚胺的二羧酸成分总量,对苯二甲酸与间苯二甲酸的量的总计也可以为50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、75摩尔%以上、80摩尔%以上、85摩尔%以上、90摩尔%以上或95摩尔%以上,也可以是对苯二甲酸的量为该范围。

[0127] 聚酰亚胺为包含通式(Va)所示的源自二羧酸的结构的聚酰胺酰亚胺时,出于在有机溶剂中的溶解性及与丙烯酸系树脂的相容性的观点,优选二胺和酸二酐中的至少一者具有氟烷基。聚酰胺酰亚胺优选包含具有氟烷基的二胺作为二胺成分,优选包含TFMB等氟烷基取代联苯胺。

[0128] 相对于聚酰胺酰亚胺的二胺成分总量,氟烷基取代联苯胺的比率优选为30摩尔%以上。换言之,优选的是,聚酰胺酰亚胺包含的二胺残基Y中的30%以上为4,4'-亚联苯基的苯环上的至少1个氢原子被氟烷基取代的结构单元。相对于聚酰胺酰亚胺的二胺成分总量,具有氟烷基的二胺的比率更优选为50摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,也可以为80摩尔%以上、85摩尔%以上或90摩尔%以上。特别优选TFMB的量相对于二胺成分总量为上述范围。

[0129] 聚酰亚胺为包含通式(Va)所示的源自二羧酸的结构的聚酰胺酰亚胺时,出于在有机溶剂中的溶解性及与丙烯酸系树脂的相容性的观点,优选包含具有氟烷基的酸二酐和脂环式四羧酸二酐中的至少一者作为酸二酐成分。

[0130] ＜聚酰亚胺的制备＞

[0131] 聚酰胺酰亚胺的制备方法没有特别限定。一般而言,通过二胺与四羧酸二酐的反应制备作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸,并通过聚酰胺酸的脱水环化(酰亚胺化)得到聚酰亚胺。

[0132] 聚酰胺酸的制备方法没有特别限定,可应用公知的任何方法。例如,使二胺和四羧酸二酐以大致相等的摩尔量(95:100～105:100的摩尔比)溶解于有机溶剂中并进行搅拌,由此得到聚酰胺酸溶液。聚酰胺酸溶液的浓度通常为5～35重量%,优选为10～30重量%。在该范围的浓度时,通过聚合所得到的聚酰胺酸具有适当的分子量,并且聚酰胺酸溶液具有适当的粘度。

[0133] 制备聚酰胺酰亚胺的情形时,除二胺和四羧酸二酐外,可将二羧酸或其衍生物(二羧酸二酰氯、二羧酸酐等)也作为单体而制备聚酰胺酰亚胺。在该情况下,可调整各单体的量使四羧酸二酐与二羧酸或其衍生物的总计成为与二胺大致相当的摩尔量。

[0134] 在聚酰胺酸的聚合时,为了抑制酸二酐的开环,优选向二胺中加入酸二酐和二羧酸或其衍生物的方法。在添加多种二胺、多种酸二酐、多种二羧酸或其衍生物的情况下,可一次性添加,也可以分多次添加。可以通过调整单体的添加顺序来控制聚酰亚胺的各物性。

[0135] 聚酰胺酸的制备中,也可以采用向将一部分单体预先聚合而成的低聚物中添加剩余单体而进行聚合的方法。作为低聚物的例子,可例举上述胺末端的低聚物。

[0136] 聚酰胺酸的聚合中使用的有机溶剂只要是不与单体反应,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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。二氯甲烷的沸点低,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。

[0140] 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。聚酰亚胺的酰亚胺化率优选为93%以上,更优选为95%以上,进一步优选为97%以上,也可以为98%以上、99%以上。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。

[0141] [丙烯酸系树脂]

[0142] 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。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。

[0143] 出于透明性和与聚酰胺酰亚胺的相容性、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。

[0144] 丙烯酸系树脂可为导入有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酰亚胺结构或内酯环结构者。即,通过导入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酰亚胺结构或内酯环结构者。

[0145] 通过向甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系聚合物中导入酰亚胺结构,有提高丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度的倾向。另外,通过丙烯酸系树脂包含酰亚胺结构,与聚酰亚胺的相容性有时会提高。例如,虽然源自二羧酸的结构的比率(酰胺结构的比率)较大的聚酰胺酰亚胺有时与丙烯酸系树脂的相容性较差,但具有酰亚胺结构的丙烯酸系树脂对源自二羧酸的结构的比率较高的聚酰胺酰亚胺也表现出优异的相容性。

[0146] 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。作为进行了酰亚胺改性的聚甲基丙烯酸甲酯,也可以使用EVONIK公司制造的“PLEXIMID TT70”“PLEXIMID 8805”等市售品。

[0147] 丙烯酸系树脂具有戊二酰亚胺结构时,戊二酰亚胺含量可为3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。戊二酰亚胺含量越大,越容易对通式(Va)的结构的比率较高(酰胺结构的比率较高)的聚酰胺酰亚胺也表现出相容性。

[0148] 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)。

[0149] 出于树脂组合物和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80℃以上,更优选为90℃以上,进一步优选为100℃以上,也可以为110℃以上、115℃以上或120℃以上。

[0150] 出于在有机溶剂中的溶解性、与上述聚酰胺酰亚胺的相容性和薄膜的机械强度的观点,丙烯酸系树脂的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为5,000～5,000,000,更优选为10,000～2,000,000,进一步优选为15,000～1,000,000,也可以为20,000～500,000、30,000～300,000或50,000～200,000。

[0151] 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。

[0152] [树脂组合物]

[0153] 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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] [薄膜]

[0164] <制膜>

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] <拉伸>

[0171] 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。

[0172] 薄膜的拉伸条件没有特别限定,可采用使薄膜在转速不同的一对夹辊间在搬送方向上拉伸的方法(自由端单轴拉伸)、利用销或夹具将薄膜的宽度方向的两端固定并在宽度方向上拉伸的方法(固定端单轴拉伸)等。也可以进行双轴拉伸,如在进行自由端单轴拉伸之后进行固定端单轴拉伸的逐次双轴拉伸、或在将薄膜的宽度方向的两端固定的状态下在搬送方向及宽度方向上拉伸的同时双轴拉伸等。

[0173] 为了得到面内的折射率差(面内双折射)n_1-n_2较小且面内的平均折射率n_H与厚度方向的折射率n_3的差(面外双折射)n_H-n_3较大的薄膜,优选双轴拉伸。双轴拉伸中,一个方向的拉伸倍率与正交的方向的拉伸倍率可以相同也可以不同。通过使一个方向的拉伸倍率与正交的方向的拉伸倍率的差较小,从而有n_1-n_2变小的倾向。

[0174] 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。

[0175] 在与拉伸方向正交的方向上,有拉伸弹性模量与拉伸前(未拉伸薄膜)相比变小的倾向。若对薄膜进行双轴拉伸,则与拉伸前相比,面内的一个方向的折射率n_1和与其正交的方向的折射率n_2这两者变大,厚度方向的折射率n_3变小。伴随于此,得到的薄膜在面内的全部方向上的拉伸弹性模量变大,在将任一方向设为弯曲轴时耐弯曲性均较高。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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。

[0179] 拉伸倍率可以以拉伸后的薄膜的面外双折射n_H-n_3成为0.0140以上的方式设定。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。双轴拉伸中,在比单轴拉伸小的拉伸倍率下n_H-n_3有变大的倾向。

[0180] [薄膜的物性]

[0181] 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。

[0182] 如上所述,拉伸后的薄膜具有折射率各向异性,且薄膜面内的平均折射率n_H与薄膜厚度方向的折射率n_3的差n_H-n_3为0.0140以上。薄膜面内的平均折射率n_H为在薄膜面内折射率最大的第一方向的折射率n_1和在薄膜面内与第一方向正交的第二方向的折射率n_2的平均值。

[0183] 面内的折射率最大的方向(第一方向)使用相位差计来决定。由相位差测定所决定的慢轴方向为第一方向。第一方向的折射率n_1、第二方向的折射率n_2和厚度方向的折射率n_3是利用棱镜耦合法得到的测定值。厚度方向的折射率n_3为与第一方向正交的截面和与第二方向正交的截面上的厚度方向的折射率的平均值。

[0184] 拉伸倍率越大,且薄膜的面内方向的分子的取向性越高,则有薄膜面内的平均折射率n_H与薄膜厚度方向的折射率n_3的差即面外双折射n_H-n_3越大的倾向。n_H-n_3可以为0.0145以上、0.0150以上、0.0155以上或0.0160以上,也可以为0.018以上、0.020以上、0.022以上、0.024以上或0.025以上。n_H-n_3也可以为0.080以下、0.060以下、0.050以下或0.045以下。

[0185] 薄膜的面内的折射率各向异性的指标R(%):$100\times(n_1-n_2)/n_2$优选小于1.0%,也可以为0.9%以下、0.8%以下、0.7%以下或0.6%以下。R越小,则薄膜面内的机械强度的各向异性越小,有在面内的所有方向上表现出优异的机械强度的倾向。如上所述,通过对薄膜进行双轴拉伸,有薄膜面内的折射率的各向异性变小的倾向,有与一个方向正交的方向的拉伸倍率的差越小则R越小的倾向。

[0186] 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n_H-n_3为0.0140以上的方式进行拉伸,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。

[0187] 出于强度的观点,优选为第一方向的拉伸弹性模量和第二方向的拉伸弹性模量均为3.5GPa以上。第一方向和第二方向的拉伸弹性模量更优选为3.7GPa以上,也可以为3.9GPa以上或4.0GPa以上。第一方向的拉伸弹性模量与第二方向的拉伸弹性模量的差也可

以为2.0GPa以下、1.5GPa以下、1.2GPa以下、1.0GPa以下、0.8GPa以下、0.6GPa以下或0.5GPa以下。通过双轴拉伸,有第一方向与第二方向的拉伸弹性模量的差变小的倾向。

[0188] 出于强度的观点,优选为第一方向的拉伸弹性模量和第二方向的拉伸弹性模量均为3.5GPa以上。第一方向和第二方向的拉伸弹性模量更优选为3.7GPa以上,也可以为3.9GPa以上或4.0GPa以上。第一方向的拉伸弹性模量与第二方向的拉伸弹性模量的差也可以为2.0GPa以下、1.5GPa以下、1.2GPa以下、1.0GPa以下、0.8GPa以下、0.6GPa以下或0.5GPa以下。通过双轴拉伸,有第一方向与第二方向的拉伸弹性模量的差变小的倾向。

[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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薄膜的耐弯曲次数(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。

[0192] 对于薄膜,优选将第二方向设为弯曲轴而实施动态弯曲试验时的耐弯曲次数为上述范围,特别优选将第一方向设为弯曲轴的情况和将第二方向设为弯曲轴的情况这两种情况下的耐弯曲次数均为上述范围。双轴拉伸薄膜在面内的所有方向上的机械强度均较高,因此将任一方向设为弯曲轴时,均可表现出较大的耐弯曲次数。

[0193] [薄膜的用途]

[0194] 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。

[0195] 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,能够适宜地用作在同一部位沿着弯曲轴进行反复弯曲的能够折叠的图像显示装置(可折叠显示器)的覆盖薄膜。

[0196] 实施例

[0197] 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。

[0198] [聚酰亚胺树脂的制造例]

[0199] 在可分离式烧瓶中投入二甲基甲酰胺(DMF),在氮气气氛下进行搅拌。以表1所示的比率(摩尔%)向其中投入二胺和四羧酸二酐,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。

[0200] 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A～C。

[0201] [聚酰胺酰亚胺树脂的制备]

[0202] 以表1所示的比率(摩尔%)投入二胺、四羧酸二酐和二羧酸二酰氯。除此以外,与聚酰亚胺树脂的制备同样地进行聚合(聚酰胺酸溶液的制备)、酰亚胺化、树脂的析出、清洗和干燥,得到聚酰亚胺树脂D～G。

[0203] [薄膜制作例]

[0204] <参考例1>

[0205] 将上述制造例中获得的聚酰亚胺树脂A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。

[0206] ＜参考例2～9＞

[0207] 如表1所示变更聚酰亚胺树脂的种类、丙烯酸系树脂的种类、和聚酰亚胺与丙烯酸系树脂的混合比,除此以外,以与参考例1相同的方式制作薄膜。需要说明的是,参考例4、7、8、9中,聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂在二氯甲烷溶液中不相容,溶液发生白浊,因此使用DMF代替二氯甲烷作为溶剂而制作薄膜。

[0208] 参考例3、5、8中所使用的丙烯酸系树脂2、3的详情如下所述。

[0209] 丙烯酸系树脂2:甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯(单体比87/13)的共聚物(株式会社可乐丽制造的“Parapet G-1000”)玻璃化转变温度109℃、酸值0.0mmol/g)

[0210] 丙烯酸系树脂3:依据日本专利特开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)

[0211] ＜比较例1＞

[0212] 制备聚酰亚胺树脂C的二氯甲烷溶液,以与参考例1相同的条件制作厚度约50μm的薄膜。

[0213] ＜比较例2＞

[0214] 制备丙烯酸系树脂1的二氯甲烷溶液,将干燥时的条件变更为60℃下30分钟、80℃下30分钟、100℃下30分钟、110℃下30分钟,除此以外,以与参考例1相同的条件制作厚度约50μm的薄膜。

[0215] [拉伸薄膜的制作例]

[0216] ＜实施例1＞

[0217] 以与参考例1相同的方式制作包含聚酰亚胺树脂A及丙烯酸系树脂1的薄膜,并切成将制膜时的流延方向(MD)作为长边的长方形。夹持切成长方形的薄膜的短边(长度方向的两端),并在表1所示的温度的烘箱中改变夹持的距离,由此以表1所示的拉伸倍率进行自

由端单轴拉伸。

[0218] ＜实施例7＞

[0219] 以与参考例5相同的方式制作包含聚酰亚胺树脂C和丙烯酸系树脂2的薄膜,在表1所示的条件下进行自由端单轴拉伸。

[0220] ＜比较例3＞

[0221] 以与比较例2相同的方式制作丙烯酸系树脂1的薄膜,在表1所示的条件下进行自由端单轴拉伸。

[0222] ＜实施例2＞

[0223] 以与实施例1相同的方式,在表1所示的条件下以MD方向的长度变为1.43倍的方式(拉伸倍率43％)进行自由端单轴拉伸。其后,在夹持MD方向的两端并固定的状态下,利用夹具把持短边方向(TD)的两端,改变夹具间的距离,以TD方向的长度变为自由端单轴拉伸前的1.45倍的方式(拉伸倍率45％)进行固定端单轴拉伸,得到MD拉伸倍率43％、TD拉伸倍率45％的双轴拉伸薄膜。

[0224] ＜实施例3～6、8～12＞

[0225] 如表1所示变更薄膜的种类和拉伸条件,与实施例2同样地进行逐次双轴拉伸(自由端单轴拉伸和固定端单轴拉伸),得到双轴拉伸薄膜。

[0226] [评价]

[0227] ＜玻璃化转变温度＞

[0228] 利用差示扫描量热计(Hitachi High-Tech公司制造的“DSC7000X”),在氮气气氛下以升温速度10℃/分钟、温度范围50℃～270℃的条件实施参考例1～9和比较例1的薄膜的差示扫描量热(DSC)测定,将DSC曲线的拐点设为玻璃化转变温度。参考例1～9中,在丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度附近均未确认到拐点,在构成参考例1～9(和实施例1～12)的薄膜的树脂组合物中,确认聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂完全相容。

[0229] 〈雾度和总透光率〉

[0230] 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)。

[0231] 〈黄色度〉

[0232] 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)。

[0233] 〈第一方向的确定〉

[0234] 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。

[0235] 〈折射率〉

[0236] 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。进而,测定与第一方向正交的截面和与第二方向正交的截面中的厚度方向的折射率,将其平均值设为厚度方向的折射率n_3。

[0237] 由n_1、n_2和n_3算出面内的平均折射率$n_H=(n_1+n_2)/2$、面内的折射率各向异性的指标R(％):$100\times(n_1-n_2)/n_2$和面外的双折射n_H-n_3。

[0238] <拉伸弹性模量>

[0239] 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1～12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。

[0240] 夹具间距离:100mm

[0241] 拉伸速度:20.0mm/min

[0242] 测定温度:23℃

[0243] <铅笔硬度>

[0244] 通过JIS K5600-5-4“铅笔刮擦试验”,将第一方向作为刮擦方向(铅笔的移动方向)测定薄膜的铅笔硬度。针对实施例1、3～12和比较例3的拉伸薄膜,也测定将第二方向作为刮擦方向时的铅笔硬度。

[0245] <动态弯曲试验>

[0246] 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(YUASA SYSTEM 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(10万次以上则为每5万次)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。

[0247] 针对实施例1～12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。

[0248] [评价结果]

[0249] 关于参考例1～9、实施例1～12和比较例1、2,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)、玻璃化转变温度、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,将拉伸弹性模量、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。未针对拉伸弹性模量、铅笔硬度、动态弯曲试验和折射率实施评估者在表中记载为“ND”。

[0250] 表1中,化合物通过以下简称进行记载。

[0251] <四羧酸二酐>

[0252] 6FDA:4,4’-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐

[0253] CBDA:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0254] 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

[0255] BPDA:3,3’4,4’-联苯四羧酸二酐

[0256] BPADA:4,4’-(4,4’-异丙叉基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐

[0257] PMDA:均苯四甲酸二酐

[0258] ＜二羧酸二酰氯＞

[0259] TPC:对苯二甲二酰氯

[0260] IPC:间苯二甲二酰氯

[0261] 〈二胺〉

[0262] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺

[0263] DDS:3,3'-二氨基二苯基砜

[0264] [表1]

[0265]

	树脂组成																																	
	聚酰亚胺组成(mol%)																																	
	酸二酐										二羧酸			二胺					丙烯酸系树脂种类	PI/丙烯酸系(重量比)	Tg(°C)	溶剂	拉伸			厚度(μm)	雾度(%)	TT(%)	YI
		6FDA	CBDA	TAHMBP	BPDA	BPADA	PMDA	TPC	IPC	TFMB	DDS												温度(°C)	倍率(%)									
																								MD	TD									
参考例1																							-			58	0.3	91.7	0.5					
实施例1																							210	70	-	41	0.3	91.5	0.6					
实施例2																							195	43	45	48	0.7	91.0	0.5					
实施例3	A	70	30	-	-	-	-	-	-	100	-									1	50/50	178	195	61	59	33	0.2	91.1	0.6					
参考例2																							-			56	0.2	92.1	0.4					
实施例4																							150	30	30	42	0.3	91.9	0.3					
参考例3																							-			50	0.5	91.6	0.7					
实施例5																				3	50/50	177	210	40	30	51	0.5	91.5	0.6					
参考例4	B	100	-	-	-	-	-	-	-	100	-									1	50/50	175	-			50	0.5	91.6	0.9					
实施例6																							195	40	40	51	0.6	91.6	0.9					
参考例5																							-			53	0.3	91.1	2.3					
实施例7	C	40	-	-	-	20	40	-	-	80	20									2	50/50	168	195	60	-	50	0.8	91.1	2.0					
实施例8																							195	30	30	49	0.9	91.0	2.2					
比较例1																				-	100/0	ND	-			51	0.3	89.5	7.5					
参考例6	D	60	-	-	30	-	-	10	-	100	-									1	50/50	179	-			48	0.2	91.1	0.8					
实施例9																							195	50	50	31	0.3	91.0	0.8					
参考例7	E	-	20	50	-	-	-	30	-	100	-									1	50/50	165	-			48	0.3	91.3	0.7					
实施例10																							195	40	30	47	0.3	91.0	0.9					
参考例8	F	70	-	-	-	-	-	-	30	100	-									1	50/50	161	-			50	0.6	91.6	0.8					
实施例11																							170	50	50	47	0.5	91.5	0.9					
参考例9	G	15	15	-	-	-	-	70	-	100	-									3	50/50	162	-			50	1.5	90.6	4.0					
实施例12																							210	10	10	52	1.5	90.7	3.2					
比较例2	-																			1	0/100	120	-			51	0.3	92.5	0.2					
比较例3																							145	70	-	48	0.3	92.6	0.2					

[0266] [表2]

[0267]

	树脂组成			拉伸条件			弹性模量(GPa)		铅笔硬度		动态弯曲(千次)		折射率					
	聚酰亚胺种类	丙烯酸系树脂种类	PI/丙烯酸系(重量比)	温度(℃)	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	n_H	R(%)	n_3	n_H-n_3
					MD	TD												
参考例1	A	1	50/50	-			3.9	ND	2H	ND	13	ND	1.5287	1.5287	1.5287	0.00	1.5149	0.0139
实施例1				210	70	-	6.3	3.4	H	2H	550	400	1.5600	1.5111	1.5355	3.24	1.5029	0.0326
实施例2				195	43	45	4.6	4.3	3H	ND	450	400	1.5338	1.5283	1.5311	0.36	1.5035	0.0275
实施例3				195	61	59	5.2	4.3	H	H	1,250	1,250	1.5374	1.5295	1.5335	0.52	1.4992	0.0343
参考例2		1	30/70	-			3.4	ND	HB	ND	<1	ND	1.5118	1.5114	1.5116	0.03	1.5063	0.0053
实施例4				150	30	30	3.6	3.5	H	H	200	200	1.5153	1.5146	1.5150	0.05	1.5001	0.0148
参考例3		3	50/50	-			3.7	ND	ND		<1	ND	ND					
实施例5				210	40	30	4.3	4.2	2H	2H	250	200	h8i	1.5309	1.5309	0.00	1.5067	0.0243
参考例4	B	1	50/50	-			3.4	ND	ND		<1	ND	1.5237	1.5236	1.5236	0.01	1.5183	0.0054
实施例6				195	40	40	3.9	3.8	3H	H	100	100	1.5301	1.5275	1.5288	0.17	1.5089	0.0199
参考例5	C	2	50/50	-			3.8	ND	ND		#REF!	ND	1.5449	1.5446	1.5447	0.02	1.5335	0.0112
实施例7				195	60	-	4.8	3.7	2H	2H	100	10	1.5616	1.5384	1.5500	1.51	1.5231	0.0269
实施例8				195	30	30	4.0	4.1	H	F	150	150	1.5541	1.5466	1.5504	0.48	1.5223	0.0281
比较例1	-			-			4.0	ND	3H	ND	200	ND	ND					
参考例6	D	1	50/50	-			4.0	ND	H	ND	25	ND	1.5405	1.5396	1.5401	0.06	1.5266	0.0134
实施例9				195	50	50	4.8	4.2	F	F	400	200	1.5508	1.5508	1.5508	0.00	1.5047	0.0461
参考例7	E	1	50/50	-			4.4	ND	ND		<1	ND	ND					
实施例10				195	40	30	5.6	5.2	4H	4H	200	200	1.5584	1.5535	1.5560	0.31	1.5106	0.0453
参考例8	F	1	50/50	-			3.2	ND	ND		<1	ND	1.5300	1.5299	1.5300	0.01	1.5216	0.0084
实施例11				170	50	50	3.5	3.5	2H	HB	100	100	1.5374	1.5370	1.5372	0.03	1.5184	0.0188
参考例9	G	3	50/50	-			4.9	ND	ND		<1	ND	ND					
实施例12				210	10	10	5.3	5.1	4H	4H	100	100	1.5543	1.5495	1.5519	0.31	1.5157	0.0362
比较例2	-	1	0/100	-			2.6	ND	HB	ND	<1	ND	1.4932	1.4931	1.4931	0.01	1.4929	0.0003
比较例3				145	70	-	2.6	ND	HB	3B	<1	ND	1.4926	1.4924	1.4925	0.01	1.4923	0.0002

[0268] 包含聚酰亚胺树脂和丙烯酸系树脂的参考例1～9的未拉伸薄膜、以及将这些进行拉伸的实施例1～12的拉伸薄膜雾度均为2％以下,总透光率均为90％以上,具有与比较例1、2的丙烯酸系薄膜相同的较高的透明性。

[0269] 比较例1的聚酰亚胺薄膜的黄色度为7.5,与此相对,参考例5和实施例7、8的薄膜

的黄色度比比较例1小,可知通过将聚酰亚胺与丙烯酸系树脂混合,可得到着色比单独使用聚酰亚胺的情况少的薄膜。

[0270] 参考例1的未拉伸薄膜的薄膜面内的折射率不具有各向异性,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。与参考例1相比,使参考例1的薄膜拉伸而成的实施例1～3的面内的平均折射率n_H变大,厚度方向的折射率n_3变小,面外双折射n_H-n_3随之变大。

[0271] 与参考例1相比,实施例1～3的第一方向的拉伸弹性模量变大。与参考例1相比,在作为双轴拉伸薄膜的实施例2、3中,第二方向的折射率n_2变大,第二方向的拉伸弹性模量也变大。另一方面,与参考例1相比,实施例1的单轴拉伸薄膜中,第二方向的折射率n_2变小,第二方向的拉伸弹性模量变小。由这些结果可知,拉伸方向的折射率随着拉伸而变大,拉伸方向的拉伸弹性模量随之变大,可知通过双轴拉伸可得到面内的全部方向上的拉伸弹性模量较大的薄膜。

[0272] 另外可知,面外双折射n_H-n_3比参考例1大的实施例1～3的拉伸薄膜中,第一方向的耐弯曲次数和第二方向的弯曲次数均为40万次以上,与参考例1的未拉伸薄膜相比,耐弯曲性大幅提高。

[0273] 由变更了聚酰亚胺树脂与丙烯酸系树脂的比率的参考例2与实施例4的对比也可知,通过拉伸,面外双折射增大,拉伸方向的拉伸弹性模量上升,且第一方向和第二方向的耐弯曲次数增大。在变更了丙烯酸系树脂的种类的参考例3与实施例5的对比中也发现同样的倾向。在变更了聚酰亚胺树脂的种类的参考例4与实施例6的对比、及参考例5与实施例8的对比中也发现同样的倾向。

[0274] 与参考例6～9的未拉伸薄膜相比,包含聚酰胺酰亚胺和丙烯酸系树脂的实施例9～12的双轴拉伸薄膜中,面外双折射也较大,第一方向和第二方向的拉伸弹性模量以及耐弯曲性提高。

[0275] 需要说明的是,参考例4、7、8、9、以及实施例6、10、11、12中,聚酰亚胺(聚酰胺酰亚胺)与丙烯酸系树脂在DCM中未表现出相容性,因此使用DMF作为溶剂而制作薄膜,但可知在这些例子中,面内的折射率也因拉伸而增大,机械强度也大幅提高。

[0276] 在使参考例5的薄膜单轴拉伸而成的实施例7中,第一方向(拉伸方向)的折射率n_1增大,第一方向的拉伸弹性模量和耐弯曲性随之提高,但第二方向的折射率n_2减少,拉伸弹性模量降低。由实施例7与实施例8的对比可知,通过对薄膜进行双轴拉伸,可得到在面内的全部方向具有优异的机械强度的薄膜。

[0277] 与比较例1的未拉伸薄膜对比,对仅包含丙烯酸系树脂1的薄膜进行拉伸而成的比较例2的薄膜中,面内和面外的折射率差未发现较大变化,拉伸弹性模量也未发现明显差异。另外,与实施例相比,比较例1、2的薄膜的机械强度较差。

[0278] 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,拉伸弹性模量以及耐弯曲性大幅提高,具有丙烯酸系树脂薄膜无法达成的优异机械强度。