



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201934612 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：107147873

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/29 南韓

10-2017-0184018

(71)申請人：南韓商可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)
南韓

(72)發明人：崔斗利 CHOI, DOO LI (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

製備聚醯胺酸的方法以及藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺膜及圖像顯示元件
METHOD OF PREPARING POLYAMIC ACID AND POLYAMIC ACID, POLYIMIDE RESIN,
POLYIMIDE FILM AND IMAGE DISPLAY ELEMENT THEREBY

(57)摘要

本發明是有關於一種聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜，且有關於一種藉由在投入一種二胺時變更為分批投入的方法而製備的聚醯亞胺膜的線性熱膨脹係數得到改善的聚醯亞胺的組成開發。

The present invention relates to a process for preparing a polyamic acid, and a polyamic acid, a polyimide resin and a polyimide film prepared thereby, and to a development of polyimide compositions with improved linear thermal expansion coefficients of polyimide films which is prepared by a method of adding one kind of diamine dividedly.

【發明說明書】

【中文發明名稱】製備聚醯胺酸的方法以及藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜

【英文發明名稱】METHOD OF PREPARING POLYAMIC ACID AND POLYAMIC ACID, POLYIMIDE RESIN AND POLYIMIDE FILM THEREBY

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜。

【先前技術】

【0002】 通常，聚醯亞胺（PI）膜是將聚醯亞胺樹脂膜化所得者，聚醯亞胺樹脂是指藉由如下方式製備的高耐熱樹脂：於將芳香族二酐與芳香族二胺或芳香族二異氰酸酯溶液聚合而製備聚醯胺酸衍生物後，在高溫下使上述聚醯胺酸衍生物閉環脫水而醯亞胺化。

【0003】 如上所述的聚醯亞胺膜具有卓越的機械特性、耐熱性、電絕緣性，故而廣泛地使用於半導體的絕緣膜、薄膜電晶體（Thin Film Transistor, TFT）-液晶顯示裝置（Liquid Crystal Display, LCD）的電極保護膜、可撓性印刷配線電路用基板等電子材料。

【0004】 然而，聚醯亞胺樹脂因較高的芳香族環密度而呈現出褐色及黃色，因此可見光區域內的透射度較低，表現出黃色系的顏色而使透光率變低，具有高雙折射率，因此難以用作光學構件。

【0005】 於美國專利第 4595548 號、第 4603061 號、第 4645824 號、第 4895972 號、第 5218083 號、第 5093453 號、第 5218077 號、第 5367046 號、第 5338826 號、第 5986036 號、第 6232428 號及韓國專利公開公報第 2003-0009437 號中，報告有使用於除對位以外的間位與-O-、-SO₂-、CH₂-等連接基連接而成的彎曲的結構的單體、或具有-CF₃ 等取代基的芳香族二酐單體與芳香族二胺單體製備於熱特性不大幅下降的限度內提高透射度及色調的透明度的新穎結構的聚醯亞胺，但於機械特性、耐熱性、雙折射方面而言，表現出不足以用作有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)、TFT-LCD、可撓性顯示器等顯示元件的素材的結果。

【發明內容】

【0006】 [發明欲解決的課題]

【0007】 本發明提供一種保持與現有組成相同的原料及使用量，變更投入方法而保持光學性質，並且線性熱膨脹係數得到改善的聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜、包括上述聚醯亞胺膜的圖像顯示元件。

【0008】 [解決課題的手段]

【0009】 本發明的較佳的一實施例提供一種聚醯胺酸的製備方法，其包括：投入包括雙三氟甲基聯苯胺(2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)的二胺與包括均苯四甲酸二酐(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, PMDA)的二酐的步驟；及投入包括雙三氟甲基聯苯胺(2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)的二胺與包括選自 2,2'-雙

(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐 (6FDA) 及聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 中的一種以上的二酐的步驟。

【0010】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA 與選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0011】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA 與 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30。

【0012】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA 與 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0013】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA、6FDA 與 BPDA 的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【0014】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述二胺更投入選自雙胺基苯基芴 (9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene, FDA) 及雙氟胺基苯基芴 (9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA) 中的一種以上。

【0015】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%的含量投入選自上述雙胺基苯基芴 (9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene, FDA) 及雙氟胺基苯基芴 (9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA) 中的一種以上。

【0016】 本發明的較佳的另一實施例提供一種聚醯胺酸，其包括：嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺 (2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB) 的重複單元與衍生自均苯四甲酸二酐 (1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, PMDA) 的重複單元；及嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺 (2,2'-

Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB) 的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)及聯苯四羧酸二酐(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA)中的一種以上的重複單元。

【0017】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0018】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30。

【0019】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0020】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA、第 2 嵌段結構中的 6FDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【0021】 上述聚醯胺酸的特徵在於：包括衍生自上述雙 TFDB 的重複單元與衍生自選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的重複單元的嵌段結構更包括衍生自選自雙胺基苯基芴(9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene，FDA)及雙氟胺基苯基芴(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene，FFDA)中的一種以上的重複單元。

【0022】 上述聚醯胺酸的特徵在於：選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上的含量相對於二胺的總莫耳為 1 莫耳%至 20 莫耳%。

【0023】 本發明的較佳的另一實施例提供一種聚醯亞胺樹脂，其由上述聚醯胺酸製備。

【0024】 本發明的較佳的另一實施例提供一種聚醯亞胺膜，其由

上述聚醯亞胺樹脂製備。

【0025】 上述聚醯亞胺膜的特徵在於：於 50℃ 至 350℃ 下，熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion）為 30 ppm/℃ 以下，於利用紫外（Ultraviolet，UV）分光計測定透射度時，550 nm 的透射度為 85%以上，黃色度為 10 以下。

【0026】 本發明的較佳的另一實施例提供一種圖像顯示元件，其包括聚醯亞胺膜。

【0027】 [發明效果]

【0028】 根據本發明，可提供一種於形成薄膜或膜後，保持黃色度及透射度，並且線性熱膨脹係數得到改善的聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜。

【圖式簡單說明】

【0029】 無

【實施方式】

【0030】 根據本發明的一實施例，提供一種聚醯胺酸的製備方法，其包括：投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐的步驟；及投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以

上的二酐的步驟。

【0031】 本發明將一種二胺於特定條件下投入 1 次以上、例如分為 1 次及 2 次進行投入，從而可獲得將光學特性保持為優異的水準，並且提高線性熱膨脹係數的效果。

【0032】 以下，更詳細地對本發明進行說明。

【0033】 於本發明的一實施例的聚醯胺酸的製備方法中，較佳為包括如下步驟來實施：投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐的步驟；及 2 次投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的二酐的步驟。

【0034】 較佳為上述 PMDA 與選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 90 至 30：10 至 70。

【0035】 於上述 PMDA 與選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0036】 於本說明書中，可將投入包括上述雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐的步驟命名為 1 次投入，將投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙

(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的二酐的步驟命名為 2 次投入，但此種情形僅是為了區分投入步驟而命名，並非限定投入順序。

【0037】此時，於投入上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上至兩種以上的情形時，意謂著相對於上述 1 次投入時的 PMDA，2 次投入時投入的二酐的總莫耳。

【0038】另外，於在上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上中選擇 6FDA 來投入的情形時，較佳為上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30、較佳為 90 至 75：10 至 25。

【0039】於上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 6FDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非常高的問題，若 6FDA 的比率變得高於範圍，則具有黃色度變得非常低的優點，但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0040】另外，於在上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上中選擇 BPDA 來投入的情形時，較佳為上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 85 至 30：15 至 70。

【0041】於上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非常高的問題，若 BPDA 的比率變得高於範圍，則具有黃色度低於 PMDA 的優點，

但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0042】 於本發明的一實施例中，在投入上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上至兩種以上的情形時，上述 1 次投入時的 PMDA、2 次投入時的 6FDA 與 2 次投入時的 BPDA 的莫耳比更佳為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【0043】 於上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 6FDA 及 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0044】 於本發明中，就可同時提高線性熱膨脹係數及黃色度的方面而言，於首先投入包括上述 PMDA 的二酐後投入包括選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的二酐的情形較之後投入包括 PMDA 的二酐的情形更佳。

【0045】 即，於本發明的一實施例中，就可進一步改善本發明的性質的方面而言，較佳為首先投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐，之後投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的二酐。

【0046】 另外，上述 2 次投入時的二胺可更投入選自雙胺基苯基芴（9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene，FDA）及雙氟胺基苯基芴（9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene，FFDA）中的一種以上。於更

投入選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上的情形時，可獲得改善玻璃轉移溫度的效果。

【0047】較佳為相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%、較佳為 1 莫耳%至 10 莫耳%的含量包括選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上。於選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上脫離上述範圍的情形時，若未滿 1 莫耳%，則含量較少而會幾乎無改善玻璃轉移溫度的效果，若超過 20 莫耳%，則會存在黃色度及熱膨脹係數下降的問題。

【0048】根據本發明的一實施例，可包括如下步驟來實施：於進行上述 2 次投入後，3 次投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的二酐。

【0049】上述 3 次投入時的二胺與二酐可於上述 1 次投入及 2 次投入時的二胺與二酐的莫耳比範圍內適當地調節而添加。

【0050】作為使用於本發明的一實施例的二胺，除 TFDB、FDA 及 FFDA 以外，可包括選自氧基二苯胺（4,4'-Oxydianiline，ODA）、對苯二胺（para-phenylene diamine，pPDA）、間苯二胺（meta-phenylene diamine，mPDA）、對亞甲基二苯胺（para-Methylene Dianiline，pMDA）、間亞甲基二苯胺（meta-Methylene Dianiline，mMDA）、雙胺基苯氧基苯（1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene，133APB）、雙胺基苯氧基苯（1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene，134APB）、雙胺基苯氧基苯基六氟丙烷（2,2'-bis[4(4-

aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane, 4BDAF)、雙胺基苯基六氟丙烷 (2,2'-Bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane, 33-6F)、雙胺基苯基六氟丙烷 (2,2'-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane, 44-6F)、雙胺基苯基砜 (Bis(4-aminophenyl)sulfone, 4DDS)、雙胺基苯基砜 (Bis(3-aminophenyl)sulfone, 3DDS)、環己烷二胺 (1,3-Cyclohexanediamine, 13CHD)、環己烷二胺 (1,4-Cyclohexanediamine, 14CHD)、雙胺基苯氧基苯基丙烷 (2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane, 6HMDA)、雙胺基羥基苯基六氟丙烷 (2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane, 6FAP)、雙胺基苯氧基二苯基砜 (4,4'-Bis(3-amino phenoxy)diphenyl sulfone, DBSDA) 中的一種以上，並不限定於此處所提及的種類。

【0051】 另一方面，使用於本發明的二酐除 PMDA、6FDA、BPDA 以外，可包括選自 4-(2,5-二氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐 (TDA)、二苯甲酮四羧酸二酐 (3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride, BTDA)、氧雙鄰苯二甲酸二酐 (4,4-Oxydiphthalic dianhydride, ODPDA)、雙羧基苯基二甲基矽烷二酐 (Bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride, SiDA)、雙二羧基苯氧基二苯硫醚二酐 (4,4-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride, BDSDA)、磺醯基雙鄰苯二甲酸酐 (Sulfonyldiphthalic anhydride, SO₂DPA)、環丁烷四羧酸二酐 (Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, CBDA)、異亞丙基二苯氧雙鄰苯二甲酸酐 (4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)Bis(phthalic anhydride), 6HBDA) 中的一種以上，並不限定於此處所提及的種類。

【0052】 於本發明的一實施例中，包括上述二胺及二酐成分而參與聚合反應。

【0053】 上述反應時的條件並無特別限定，但反應溫度較佳為 0℃ 至 80℃，反應時間較佳為 2 小時至 48 小時。另外，於進行反應時，更佳為氬氣或氮氣等惰性氣體環境。

【0054】 用於上述單體的溶液聚合反應的有機溶劑只要為溶解聚醯胺酸的溶劑，則無特別限定。作為公知的反應溶劑，使用選自間甲酚、N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基乙醯胺（DMAc）、二甲基亞砷（DMSO）、丙酮、乙酸乙酯、二乙基甲醯胺（DEF）、二乙基乙醯胺（DEA）、丙二醇單甲醚（Propylene glycol monomethyl ether，PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（Propylene glycol monomethyl ether Acetate，PGMEA）、乳酸乙酯（Ethyl Lactate）、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（3-Methoxy-N,N-Dimethylpropionamide）、3-丁氧基-N,N-甲基丙醯胺（3-Butoxy-N,N-methylpropionamide）中的一種以上的極性溶劑。除此之外，亦可使用如四氫呋喃（THF）、氯仿的低沸點溶液或如 γ -丁內酯的低吸收性溶劑。此類溶劑可根據目的而單獨使用或使用兩種以上，並不限定於此處所提及的種類。

【0055】 有機溶劑的含量並無特別限定，但為了獲得適當的聚醯胺酸溶液的分子量與黏度，有機溶劑的含量較佳為於整體聚醯胺酸溶液中為 50 重量%至 95 重量%、更佳為 70 重量%至 90 重量%。

【0056】 根據本發明的另一實施例，提供一種聚醯胺酸，其包括：第 1 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的重複單元與衍生自均苯四

甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的重複單元；及第 2 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的重複單元。

【0057】 上述聚醯胺酸較佳為藉由上述製備方法製備。

【0058】 藉由上述製備方法製備的聚醯胺酸分批投入一種二胺而包括以特定含量包括一種二胺的第 1 嵌段結構及第 2 嵌段結構，藉此可獲得如下效果：黃色度及透射度不低於如現有方法般藉由一次投入的方法製備的聚醯胺酸且線性熱膨脹係數得到改善。

【0059】 較佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 90 至 30：10 至 70。

【0060】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0061】 另外，較佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30、較佳為 90 至 75：10 至 25。

【0062】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 6FDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非常高

的問題，若 6FDA 的比率變得高於範圍，則具有黃色度變得非常低的優點，但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0063】 另外，較佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 85 至 30：15 至 70。

【0064】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非常高的問題，若 BPDA 的比率變得高於範圍，則具有黃色度低於 PMDA 的優點，但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0065】 於本發明的一實施例中，更佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA、第 2 嵌段結構中的 6FDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20、較佳為 90 至 55：5 至 30：5 至 15。

【0066】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA、第 2 嵌段結構中的 6FDA 與 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0067】 另外，包括衍生自上述雙 TFDB 的重複單元與衍生自選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的重複單元的嵌段結構可更包括衍生自選自雙胺基苯基芴（9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene，FDA）及雙氟胺基苯基芴（9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene，FFDA）中的一種以上的重複單元。於更包括選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上的情形時，可獲得改善玻璃轉移溫度的效果。

【0068】 較佳為相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%、較

佳為 1 莫耳%至 10 莫耳%的含量包括選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上。於選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上脫離上述範圍的情形時，若未滿 1 莫耳%，則含量較少而會幾乎無改善玻璃轉移溫度的效果，若超過 20 莫耳%，則會存在黃色度及熱膨脹係數下降的問題。

【0069】 將上述聚醯胺酸醯亞胺化而製備聚醯亞胺樹脂的方法並無特別限定，可使用先前公知的方法。作為將上述聚醯胺酸醯亞胺化的方法，可應用熱醯亞胺化法、化學醯亞胺化法、或並用熱醯亞胺化法與化學醯亞胺化法，更佳為使用熱醯亞胺化法。更佳為於對已實施化學醯亞胺化法的溶液實施沈澱後進行精製、乾燥，之後再次溶解於溶劑而使用。該溶劑與以上所提及的溶劑相同。化學醯亞胺化法是將以乙酸酐等酸酐為代表的脫水劑與以異喹啉、 β -甲基吡啶、吡啶等三級胺類等為代表的醯亞胺化觸媒應用至聚醯胺酸溶液的方法。可於化學醯亞胺化法中並用熱醯亞胺化法，加熱條件可根據聚醯胺酸溶液的種類、膜厚等而變動。

【0070】 根據本發明的另一實施例，提供一種由上述聚醯亞胺樹脂製備的聚醯亞胺膜。

【0071】 亦可於將所獲得的聚醯胺酸溶液醯亞胺化後，將醯亞胺化的溶液投入至第 2 溶劑進行沈澱、過濾及乾燥而獲得聚醯亞胺樹脂的固體成分，利用將所獲得的聚醯亞胺樹脂固體成分溶解至第 1 溶劑所得的聚醯亞胺溶液而藉由製膜製程獲得上述聚醯亞胺膜。

【0072】 即，於將上述聚醯胺酸藉由化學醯亞胺化法製備聚醯亞胺樹脂後進行沈澱、乾燥，溶解至溶劑來溶液化而塗佈至支持體，

所塗佈的溶液藉由乾燥空氣及熱處理而於支持體上膜化。

【0073】 上述第 1 溶劑可使用與於聚合聚醯胺酸溶液時使用的溶劑相同的溶劑，上述第 2 溶劑為了獲得聚醯胺酸樹脂的固體成分而使用極性低於第 1 溶劑者，具體而言，可為選自水、醇類、醚類及酮類中的一種以上。此時，上述第 2 溶劑的含量並無特別限定，但較佳為相對於聚醯胺酸溶液的重量而為 5 重量倍至 20 重量倍。

【0074】 所塗佈的上述膜的膜化溫度條件較佳為 250℃ 至 500℃，作為支持體，可使用玻璃板、鋁箔、循環不鏽鋼帶、不鏽鋼鼓等。

【0075】 膜化所需的處理時間根據溫度、支持體的種類、所塗佈的聚醯胺酸溶液的量、觸媒的混合條件而不同，並不限定於固定的時間。較佳為於 5 分鐘至 30 分鐘之間的範圍內執行。

【0076】 於 100℃ 至 500℃ 的溫度之間進行熱處理，處理時間為 1 分鐘至 30 分鐘之間。於進行熱處理而完成乾燥及醯亞胺化後，自支持體剝離。

【0077】 獲得的聚醯亞胺膜的厚度並無特別限定，但較佳為 10 μm 至 250 μm 的範圍、更佳為 10 μm 至 100 μm 。

【0078】 另外，本發明的聚醯亞胺是指可包括聚醯亞胺-醯胺等聚醯亞胺類聚合物的用語。

【0079】 於本發明中製備的聚醯亞胺膜較佳為 50℃ 至 350℃ 下的熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion) 為 30 ppm/℃ 以下。

【0080】 於本發明中製備的聚醯亞胺膜較佳為以 10 μm 至 100 μm 的厚度為基準而利用 UV 分光計測定透射度時，550 nm 的透射度為 85% 以上、較佳為 90% 以上。

【0081】 另外，聚醯亞胺膜較佳為以 10 μm 至 100 μm 的膜厚為基

準而黃色度為 10 以下、較佳為 5 以下。

【0082】 以下，藉由實施例而更詳細地對本發明進行說明，但本發明的範圍並不限定於下述實施例。

【0083】 <實施例 1>

【0084】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 273.882 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 28.821 g 的 TFDB，之後於投入 19.631 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 3.202 g 的 TFDB 後，加入 4.443 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0085】 <實施例 2>

【0086】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 284.922 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 25.618 g 的 TFDB，之後於投入 17.450 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 6.405 g 的 TFDB 後，加入 8.885 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0087】 <實施例 3>

【0088】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 22.416 g 的 TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 9.607 g 的 TFDB 後，放入 13.328 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0089】 <實施例 4>

【0090】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 9.607 g 的 TFDB，之後於投入 13.328 g 的 6FDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 22.416 g 的 TFDB 後，加入 15.268 g 的 PMDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0091】 <實施例 5>

【0092】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 281.419 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 16.012 g 的

TFDB，之後於投入 10.906 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 16.012 g 的 TFDB 後，加入 14.711 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 350℃ 後，進行 10 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0093】 <實施例 6>

【0094】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 283.076 g 的 N,N-二甲基乙醯胺（DMAc）後，溶解 13.450 g 的 TFDB，之後於投入 9.161 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 23.825 g 的 TFDB 與 1.384 g 的 FFDA 後，加入 22.949 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 20 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 350℃ 後，進行 10 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0095】 <實施例 7>

【0096】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 288.638 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 22.416 g 的 TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 9.607 g 的 TFDB 後，加入 8.885 g 的 6FDA 而反應 3 小時。

最後，加入 2.942 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0097】 <實施例 8>

【0098】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 288.638 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 22.416 g 的 TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 6.405 g 的 TFDB 後，加入 8.885 g 的 6FDA 而反應 3 小時。最後，於溶解 3.202 g 的 TFDB 後，加入 2.942 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0099】 <比較例 1>

【0100】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 268.362 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 20.721 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，放入 2.221 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈

至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0101】 <比較例 2>

【0102】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，加入 13.328 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0103】 <比較例 3>

【0104】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 13.328 g 的 6FDA 後攪拌 3 小時。此後，放入 15.268 g 的 PMDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0105】 <比較例 4>

【0106】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 301.483 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 14.178 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，放入 15.549 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0107】 藉由下述方法評估由上述實施例及比較例製備的聚醯亞胺膜的性質，將其結果示於下述表 1。

【0108】 （1）透射度（TT）測定

【0109】 利用 UV 分光計（Konita Minolta，CM-3700d）對 550 nm 的透射度進行 3 次測定而將平均值記載至表 1。

【0110】 （2）黃色度（Y.I.）測定

【0111】 利用 UV 分光計（Konita Minolta，CM-3700d）根據美國材料試驗協會（American Society for Testing Materials，ASTM）E313 標準測定黃色度。

【0112】 （3）熱膨脹係數（CTE）測定

【0113】 利用熱機械分析儀（Thermomechanical Analyzer，TMA）（TA Instrument 公司，Q400）根據熱機械分析（Thermomechanical Analysis，TMA）-方法（Method）對 50℃ 至 350℃ 下的線性熱膨脹係數進行 2 次測定。試片的尺寸設為 4 mm×24 mm，負重設為 0.02 N，升溫速度設為 10℃/min。進行製膜，會因熱處理而於膜內

殘留有殘餘應力，故而於藉由第一次動作（Run）完全去除殘餘應力後，將第二次值表示為實際測定值。

【0114】 [表 1]

編號	原料比率及投入順序	膜厚 (μm)	結果		
			YI	TT	CTE
實施例	1 TFDB (90) -PMDA (90) -TFDB (10) -6FDA (10)	10	9.24	87.93	-6.08
	2 TFDB (80) -PMDA (80) -TFDB (20) -6FDA (20)	11	8.12	88.04	8.03
	3 TFDB (70) -PMDA (70) -TFDB (30) -6FDA (30)	10	6.76	88.79	23.28
	4 TFDB (30) -6FDA (30) -TFDB (70) -PMDA (70)	10	7.76	88.93	28.92
	5 TFDB (50) -PMDA (50) -TFDB (50) -BPDA (50)	11	6.72	87.18	1.55
	6 TFDB (35) -PMDA (35) -TFDB (62) -FFDA (3) -BPDA (65)	10	4.63	87.87	8.22
	7 TFDB (70) -PMDA (70) -TFDB (30) -6FDA (20) -BPDA (10)	10	7.08	88.37	14.29
	8 TFDB (70) -PMDA (70) -TFDB (20) -6FDA (20) -TFDB (10) -BPDA (10)	10	7.11	88.36	11.29
比較例	1 TFDB (100) -PMDA (95) -6FDA (5)	11	10.90	87.63	-11.16
	2 TFDB (100) -PMDA (70) -6FDA (30)	10	6.96	88.87	31.51
	3 TFDB (100) -6FDA (30) -PMDA (70)	10	7.32	89.20	30.31
	4 TFDB (100) -PMDA (65) -6FDA (35)	10	6.34	89.55	46.74

【0115】 如上述表 1 所示，分別對實施例與比較例進行比較，分批投入 TFDB 的實施例 1 至實施例 8 的黃色度、透射度及線性熱膨脹係數均為優異的水準，但比較例 1 的透射度明顯地下降，比較例 2 至比較例 4 表現出線性熱膨脹係數明顯地下降的性質。

【0116】 藉此，可知實施例 1 至實施例 8 藉由分批投入 TFDB 而克服了黃色度及線性熱膨脹係數的取捨（trade-off）關係。

【0117】 另外，於將 PMDA 作為 1 次二酐且將 6FDA 作為 2 次二酐的情形時，為了具有 30 ppm/℃ 以下的線性熱膨脹係數而 PMDA 的含量較佳為超過 65 莫耳%，為了阻止黃色度下降而上述 PMDA

的含量較佳為不超過 90 莫耳%。另外，即便將 BPDA 用作 2 次二酐，亦可獲得相同的效果，即便更應用 FFDA，亦可藉由分批投入 TFDB 而改善線性熱膨脹係數。觀察實施例 3 及實施例 4，可知 1 次二酐為 PMDA 的情形時的改善效果大於為 6FDA 的情形。並且，觀察實施例 7 及實施例 8，可確認到於應用 3 次二酐時，TFDB 的分批投入越多，則線性熱膨脹係數越得到改善。

【符號說明】

無



201934612

【發明摘要】

【中文發明名稱】製備聚醯胺酸的方法以及藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜

【英文發明名稱】METHOD OF PREPARING POLYAMIC ACID AND POLYAMIC ACID, POLYIMIDE RESIN AND POLYIMIDE FILM THEREBY

【中文】本發明是有關於一種聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜，且有關於一種藉由在投入一種二胺時變更為分批投入的方法而製備的聚醯亞胺膜的線性熱膨脹係數得到改善的聚醯亞胺的組成開發。

【英文】The present invention relates to a process for preparing a polyamic acid, and a polyamic acid, a polyimide resin and a polyimide film prepared thereby, and to a development of polyimide compositions with improved linear thermal expansion coefficients of polyimide films which is prepared by a method of adding one kind of diamine dividedly.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚醯胺酸的製備方法，其包括：

投入包括雙三氟甲基聯苯胺的二胺與包括均苯四甲酸二酐的二酐的步驟；及

投入包括雙三氟甲基聯苯胺的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的二酐的步驟。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐與選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的莫耳比為 90 至 25:10 至 75。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐與 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐的莫耳比為 90 至 70:10 至 30。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐與聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 25:10 至 75。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐與聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 50:5 至 30:5 至 20。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述二胺更投入選自雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%的含量投入選自所

述雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上。

【第8項】 一種聚醯胺酸，其包括：

第 1 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺的重複單元與衍生自均苯四甲酸二酐的重複單元；及

第 2 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的重複單元。

【第9項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐與第 2 嵌段結構中的選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【第10項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐與第 2 嵌段結構中的 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐的莫耳比為 90 至 70：10 至 30。

【第11項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐與第 2 嵌段結構中的聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【第12項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐、第 2 嵌段結構中的 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐與第 2 嵌段結構中的聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【第13項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的重複單

元的所述嵌段結構更包括衍生自選自雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上的重複單元。

【第14項】 如申請專利範圍第 13 項所述的聚醯胺酸，其中選自所述雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上的含量相對於二胺的總莫耳為 1 莫耳%至 20 莫耳%。

【第15項】 一種聚醯亞胺樹脂，其由如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸製備。

【第16項】 一種聚醯亞胺膜，其由如申請專利範圍第 15 項所述的聚醯亞胺樹脂製備。

【第17項】 如申請專利範圍第 16 項所述的聚醯亞胺膜，其 50℃ 至 350℃ 下的熱膨脹係數為 30 ppm/℃ 以下，於利用紫外分光計進行測定時，550 nm 的透射度為 85%以上，黃色度為 10 以下。

【第18項】 一種圖像顯示元件，其包括如申請專利範圍第 16 項所述的聚醯亞胺膜。

【發明說明書】

【中文發明名稱】製備聚醯胺酸的方法以及藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺膜及圖像顯示元件

【英文發明名稱】METHOD OF PREPARING POLYAMIC ACID AND POLYAMIC ACID, POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE FILM AND IMAGE DISPLAY ELEMENT THEREBY

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜。

【先前技術】

【0002】 通常，聚醯亞胺（PI）膜是將聚醯亞胺樹脂膜化所得者，聚醯亞胺樹脂是指藉由如下方式製備的高耐熱樹脂：於將芳香族二酐與芳香族二胺或芳香族二異氰酸酯溶液聚合而製備聚醯胺酸衍生物後，在高溫下使上述聚醯胺酸衍生物閉環脫水而醯亞胺化。

【0003】 如上所述的聚醯亞胺膜具有卓越的機械特性、耐熱性、電絕緣性，故而廣泛地使用於半導體的絕緣膜、薄膜電晶體（Thin Film Transistor，TFT）-液晶顯示裝置（Liquid Crystal Display，LCD）的電極保護膜、可撓性印刷配線電路用基板等電子材料。

【0004】 然而，聚醯亞胺樹脂因較高的芳香族環密度而呈現出褐色及黃色，因此可見光區域內的透射度較低，表現出黃色系的顏色而使透光率變低，具有高雙折射率，因此難以用作光學構件。

【0005】 於美國專利第 4595548 號、第 4603061 號、第 4645824 號、第 4895972 號、第 5218083 號、第 5093453 號、第 5218077 號、第 5367046 號、第 5338826 號、第 5986036 號、第 6232428 號及韓國專利公開公報第 2003-0009437 號中，報告有使用於除對位以外的間位與-O-、-SO₂-、CH₂-等連接基連接而成的彎曲的結構的單體、或具有-CF₃ 等取代基的芳香族二酐單體與芳香族二胺單體製備於熱特性不大幅下降的限度內提高透射度及色調的透明度的新穎結構的聚醯亞胺，但於機械特性、耐熱性、雙折射方面而言，表現出不足以用作有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)、TFT-LCD、可撓性顯示器等顯示元件的素材的結果。

【發明內容】

【0006】 [發明欲解決的課題]

【0007】 本發明提供一種保持與現有組成相同的原料及使用量，變更投入方法而保持光學性質，並且線性熱膨脹係數得到改善的聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜、包括上述聚醯亞胺膜的圖像顯示元件。

【0008】 [解決課題的手段]

【0009】 本發明的較佳的一實施例提供一種聚醯胺酸的製備方法，其包括：投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, PMDA）的二酐的步驟；及投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB）的二胺與包括選自 2,2'-雙

(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐 (6FDA) 及聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 中的一種以上的二酐的步驟。

【0010】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA 與選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0011】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA 與 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30。

【0012】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA 與 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0013】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述 PMDA、6FDA 與 BPDA 的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【0014】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：上述二胺更投入選自雙胺基苯基芴 (9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene, FDA) 及雙氟胺基苯基芴 (9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA) 中的一種以上。

【0015】 上述聚醯胺酸的製備方法的特徵在於：相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%的含量投入選自上述雙胺基苯基芴 (9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene, FDA) 及雙氟胺基苯基芴 (9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA) 中的一種以上。

【0016】 本發明的較佳的另一實施例提供一種聚醯胺酸，其包括：第 1 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺 (2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB) 的重複單元與衍生自均苯四甲酸二酐 (1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, PMDA) 的重複單元；及第 2 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺 (2,2'-

Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB) 的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)及聯苯四羧酸二酐(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA)中的一種以上的重複單元。

【0017】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0018】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30。

【0019】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【0020】 上述聚醯胺酸的特徵在於：上述第 1 嵌段結構中的 PMDA、第 2 嵌段結構中的 6FDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【0021】 上述聚醯胺酸的特徵在於：包括衍生自上述雙 TFDB 的重複單元與衍生自選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的重複單元的第 2 嵌段結構更包括衍生自選自雙胺基苯基芴(9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene，FDA)及雙氟胺基苯基芴(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene，FFDA)中的一種以上的重複單元。

【0022】 上述聚醯胺酸的特徵在於：選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上的含量相對於二胺的總莫耳為 1 莫耳%至 20 莫耳%。

【0023】 本發明的較佳的另一實施例提供一種聚醯亞胺樹脂，其由上述聚醯胺酸製備。

【0024】 本發明的較佳的另一實施例提供一種聚醯亞胺膜，其由

上述聚醯亞胺樹脂製備。

【0025】 上述聚醯亞胺膜的特徵在於：於 50℃ 至 350℃ 下，熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion）為 30 ppm/℃ 以下，於利用紫外（Ultraviolet，UV）分光計測定透射度時，550 nm 的透射度為 85%以上，黃色度為 10 以下。

【0026】 本發明的較佳的另一實施例提供一種圖像顯示元件，其包括聚醯亞胺膜。

【0027】 [發明效果]

【0028】 根據本發明，可提供一種於形成薄膜或膜後，保持黃色度及透射度，並且線性熱膨脹係數得到改善的聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺膜。

【圖式簡單說明】

【0029】 無

【實施方式】

【0030】 根據本發明的一實施例，提供一種聚醯胺酸的製備方法，其包括：投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐的步驟；及投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以

上的二酐的步驟。

【0031】 本發明將一種二胺於特定條件下投入 1 次以上、例如分為 1 次及 2 次進行投入，從而可獲得將光學特性保持為優異的水準，並且提高線性熱膨脹係數的效果。

【0032】 以下，更詳細地對本發明進行說明。

【0033】 於本發明的一實施例的聚醯胺酸的製備方法中，較佳為包括如下步驟來實施：投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐的步驟；及 2 次投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的二酐的步驟。

【0034】 較佳為上述 PMDA 與選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 90 至 30：10 至 70。

【0035】 於上述 PMDA 與選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0036】 於本說明書中，可將投入包括上述雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐的步驟命名為 1 次投入，將投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙

(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐 (6FDA) 及聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 中的一種以上的二酐的步驟命名為 2 次投入，但此種情形僅是為了區分投入步驟而命名，並非限定投入順序。

【0037】此時，於投入上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上至兩種以上的情形時，意謂著相對於上述 1 次投入時的 PMDA，2 次投入時投入的二酐的總莫耳。

【0038】另外，於在上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上中選擇 6FDA 來投入的情形時，較佳為上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30、較佳為 90 至 75：10 至 25。

【0039】於上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 6FDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於上述範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非常高的問題，若 6FDA 的比率變得高於上述範圍，則具有黃色度變得非常低的優點，但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0040】另外，於在上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上中選擇 BPDA 來投入的情形時，較佳為上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 85 至 30：15 至 70。

【0041】於上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於上述範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非常高的問題，若 BPDA 的比率變得高於上述範圍，則具有黃色度低於 PMDA

的優點，但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0042】 於本發明的一實施例中，在投入上述 2 次投入時的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上至兩種以上的情形時，上述 1 次投入時的 PMDA、2 次投入時的 6FDA 與 2 次投入時的 BPDA 的莫耳比更佳為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【0043】 於上述 1 次投入時的 PMDA 與 2 次投入時的 6FDA 及 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0044】 於本發明中，就可同時提高線性熱膨脹係數及黃色度的方面而言，於首先投入包括上述 PMDA 的二酐後投入包括選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的二酐的情形較之後投入包括 PMDA 的二酐的情形更佳。

【0045】 即，於本發明的一實施例中，就可進一步改善本發明的性質的方面而言，較佳為首先投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的二酐，之後投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的二酐。

【0046】 另外，上述 2 次投入時的二胺可更投入選自雙胺基苯基芴（9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene，FDA）及雙氟胺基苯基芴（9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene，FFDA）中的一種以上。於更

投入選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上的情形時，可獲得改善玻璃轉移溫度的效果。

【0047】 較佳為相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%、較佳為 1 莫耳%至 10 莫耳%的含量包括選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上。於選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上脫離上述範圍的情形時，若未滿 1 莫耳%，則含量較少而會幾乎無改善玻璃轉移溫度的效果，若超過 20 莫耳%，則會存在黃色度及熱膨脹係數下降的問題。

【0048】 根據本發明的一實施例，可包括如下步驟來實施：於進行上述 2 次投入後，3 次投入包括雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的二酐。

【0049】 上述 3 次投入時的二胺與二酐可於上述 1 次投入及 2 次投入時的二胺與二酐的莫耳比範圍內適當地調節而添加。

【0050】 作為使用於本發明的一實施例的二胺，除 TFDB、FDA 及 FFDA 以外，可包括選自氧基二苯胺（4,4'-Oxydianiline，ODA）、對苯二胺（para-phenylene diamine，pPDA）、間苯二胺（meta-phenylene diamine，mPDA）、對亞甲基二苯胺（para-Methylene Dianiline，pMDA）、間亞甲基二苯胺（meta-Methylene Dianiline，mMDA）、雙胺基苯氧基苯（1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene，133APB）、雙胺基苯氧基苯（1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene，134APB）、雙胺基苯氧基苯基六氟丙烷（2,2'-bis[4(4-

aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane, 4BDAF)、雙胺基苯基六氟丙烷 (2,2'-Bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane, 33-6F)、雙胺基苯基六氟丙烷 (2,2'-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane, 44-6F)、雙胺基苯基磺 (Bis(4-aminophenyl)sulfone, 4DDS)、雙胺基苯基磺 (Bis(3-aminophenyl)sulfone, 3DDS)、環己烷二胺 (1,3-Cyclohexanediamine, 13CHD)、環己烷二胺 (1,4-Cyclohexanediamine, 14CHD)、雙胺基苯氧基苯基丙烷 (2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane, 6HMDA)、雙胺基羥基苯基六氟丙烷 (2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane, 6FAP)、雙胺基苯氧基二苯基磺 (4,4'-Bis(3-amino phenoxy)diphenyl sulfone, DBSDA) 中的一種以上，並不限定於此處所提及的種類。

【0051】 另一方面，使用於本發明的二酐除 PMDA、6FDA、BPDA 以外，可包括選自 4-(2,5-二氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐 (TDA)、二苯甲酮四羧酸二酐 (3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride, BTDA)、氧雙鄰苯二甲酸二酐 (4,4-Oxydiphthalic dianhydride, ODPDA)、雙羧基苯基二甲基矽烷二酐 (Bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride, SiDA)、雙二羧基苯氧基二苯硫醚二酐 (4,4-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride, BDSDA)、磺醯基雙鄰苯二甲酸酐 (Sulfonyldiphthalic anhydride, SO₂DPA)、環丁烷四羧酸二酐 (Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, CBDA)、異亞丙基二苯氧雙鄰苯二甲酸酐 (4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)Bis(phthalic anhydride), 6HBDA) 中的一種以上，並不限定於此處所提及的種類。

【0052】 於本發明的一實施例中，包括上述二胺及二酐成分而參與聚合反應。

【0053】 上述反應時的條件並無特別限定，但反應溫度較佳為 0℃ 至 80℃，反應時間較佳為 2 小時至 48 小時。另外，於進行反應時，更佳為氬氣或氮氣等惰性氣體環境。

【0054】 用於上述單體的溶液聚合反應的有機溶劑只要為溶解聚醯胺酸的溶劑，則無特別限定。作為公知的反應溶劑，使用選自間甲酚、N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基乙醯胺（DMAc）、二甲基亞砜（DMSO）、丙酮、乙酸乙酯、二乙基甲醯胺（DEF）、二乙基乙醯胺（DEA）、丙二醇單甲醚（Propylene glycol monomethyl ether，PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（Propylene glycol monomethyl ether Acetate，PGMEA）、乳酸乙酯（Ethyl Lactate）、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（3-Methoxy-N,N-Dimethylpropionamide）、3-丁氧基-N,N-甲基丙醯胺（3-Butoxy-N,N-methylpropionamide）中的一種以上的極性溶劑。除此之外，亦可使用如四氫呋喃（THF）、氯仿的低沸點溶液或如 γ -丁內酯的低吸收性溶劑。此類溶劑可根據目的而單獨使用或使用兩種以上，並不限定於此處所提及的種類。

【0055】 有機溶劑的含量並無特別限定，但為了獲得適當的聚醯胺酸溶液的分子量與黏度，有機溶劑的含量較佳為於整體聚醯胺酸溶液中為 50 重量%至 95 重量%、更佳為 70 重量%至 90 重量%。

【0056】 根據本發明的另一實施例，提供一種聚醯胺酸，其包括：第 1 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的重複單元與衍生自均苯四

甲酸二酐（1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride，PMDA）的重複單元；及第 2 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺（2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine，TFDB）的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（6FDA）及聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride，BPDA）中的一種以上的重複單元。

【0057】 上述聚醯胺酸較佳為藉由上述製備方法製備。

【0058】 藉由上述製備方法製備的聚醯胺酸分批投入一種二胺而包括以特定含量包括一種二胺的第 1 嵌段結構及第 2 嵌段結構，藉此可獲得如下效果：黃色度及透射度不低於如現有方法般藉由一次投入的方法製備的聚醯胺酸且線性熱膨脹係數得到改善。

【0059】 較佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 90 至 30：10 至 70。

【0060】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0061】 另外，較佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 6FDA 的莫耳比為 90 至 70：10 至 30、較佳為 90 至 75：10 至 25。

【0062】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 6FDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於上述範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非

常高的問題，若 6FDA 的比率變得高於上述範圍，則具有黃色度變得非常低的優點，但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0063】 另外，較佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 25：10 至 75、較佳為 85 至 30：15 至 70。

【0064】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，若 PMDA 的比率變得高於上述範圍，則會存在線性熱膨脹係數變得非常低，但黃色度變得非常高的問題，若 BPDA 的比率變得高於上述範圍，則具有黃色度低於 PMDA 的優點，但會存在線性熱膨脹係數增加的問題。

【0065】 於本發明的一實施例中，更佳為上述第 1 嵌段結構中的 PMDA、第 2 嵌段結構中的 6FDA 與第 2 嵌段結構中的 BPDA 的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20、較佳為 90 至 55：5 至 30：5 至 15。

【0066】 於上述第 1 嵌段結構中的 PMDA、第 2 嵌段結構中的 6FDA 與 BPDA 脫離上述莫耳比範圍的情形時，會存在具有 10 以上的黃色度或具有 30 ppm/°C 以上的熱膨脹係數的問題。

【0067】 另外，包括衍生自上述雙 TFDB 的重複單元與衍生自選自 6FDA 及 BPDA 中的一種以上的重複單元的第 2 嵌段結構可更包括衍生自選自雙胺基苯基芴（9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene，FDA）及雙氟胺基苯基芴（9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene，FFDA）中的一種以上的重複單元。於更包括選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上的情形時，可獲得改善玻璃轉移溫度的效果。

【0068】 較佳為相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%、較佳為 1 莫耳%至 10 莫耳%的含量包括選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上。於選自上述 FDA 及 FFDA 中的一種以上脫離上述範圍的情形時，若未滿 1 莫耳%，則含量較少而會幾乎無改善玻璃轉移溫度的效果，若超過 20 莫耳%，則會存在黃色度及熱膨脹係數下降的問題。

【0069】 將上述聚醯胺酸醯亞胺化而製備聚醯亞胺樹脂的方法並無特別限定，可使用先前公知的方法。作為將上述聚醯胺酸醯亞胺化的方法，可應用熱醯亞胺化法、化學醯亞胺化法、或並用熱醯亞胺化法與化學醯亞胺化法，更佳為使用熱醯亞胺化法。更佳為於對已實施化學醯亞胺化法的溶液實施沈澱後進行精製、乾燥，之後再次溶解於溶劑而使用。該溶劑與以上所提及的溶劑相同。化學醯亞胺化法是將以乙酸酐等酸酐為代表的脫水劑與以異喹啉、 β -甲基吡啶、吡啶等三級胺類等為代表的醯亞胺化觸媒應用至聚醯胺酸溶液的方法。可於化學醯亞胺化法中並用熱醯亞胺化法，加熱條件可根據聚醯胺酸溶液的種類、膜厚等而變動。

【0070】 根據本發明的另一實施例，提供一種由上述聚醯亞胺樹脂製備的聚醯亞胺膜。

【0071】 亦可於將所獲得的聚醯胺酸溶液醯亞胺化後，將醯亞胺化的溶液投入至第 2 溶劑進行沈澱、過濾及乾燥而獲得聚醯亞胺樹脂的固體成分，利用將所獲得的聚醯亞胺樹脂固體成分溶解至第 1 溶劑所得的聚醯亞胺溶液而藉由製膜製程獲得上述聚醯亞胺膜。

【0072】 即，於將上述聚醯胺酸藉由化學醯亞胺化法製備聚醯亞

胺樹脂後進行沈澱、乾燥，溶解至溶劑來溶液化而塗佈至支持體，所塗佈的溶液藉由乾燥空氣及熱處理而於支持體上膜化。

【0073】 上述第 1 溶劑可使用與於聚合聚醯胺酸溶液時使用的溶劑相同的溶劑，上述第 2 溶劑為了獲得聚醯胺酸樹脂的固體成分而使用極性低於第 1 溶劑者，具體而言，可為選自水、醇類、醚類及酮類中的一種以上。此時，上述第 2 溶劑的含量並無特別限定，但較佳為相對於聚醯胺酸溶液的重量而為 5 重量倍至 20 重量倍。

【0074】 所塗佈的上述溶液的膜化溫度條件較佳為 250℃ 至 500℃，作為支持體，可使用玻璃板、鋁箔、循環不鏽鋼帶、不鏽鋼鼓等。

【0075】 膜化所需的處理時間根據溫度、支持體的種類、所塗佈的聚醯胺酸溶液的量、觸媒的混合條件而不同，並不限定於固定的時間。較佳為於 5 分鐘至 30 分鐘之間的範圍內執行。

【0076】 於 100℃ 至 500℃ 的溫度之間進行熱處理，處理時間為 1 分鐘至 30 分鐘之間。於進行熱處理而完成乾燥及醯亞胺化後，自支持體剝離。

【0077】 獲得的聚醯亞胺膜的厚度並無特別限定，但較佳為 10 μm 至 250 μm 的範圍、更佳為 10 μm 至 100 μm。

【0078】 另外，本發明的聚醯亞胺是指可包括聚醯亞胺-醯胺等聚醯亞胺類聚合物的用語。

【0079】 於本發明中製備的聚醯亞胺膜較佳為 50℃ 至 350℃ 下的熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion) 為 30 ppm/℃ 以下。

【0080】 於本發明中製備的聚醯亞胺膜較佳為以 10 μm 至 100 μm 的厚度為基準而利用 UV 分光計測定透射度時，550 nm 的透射度

為 85%以上、較佳為 90%以上。

【0081】 另外，聚醯亞胺膜較佳為以 10 μm 至 100 μm 的膜厚為基準而黃色度為 10 以下、較佳為 5 以下。

【0082】 以下，藉由實施例而更詳細地對本發明進行說明，但本發明的範圍並不限定於下述實施例。

【0083】 <實施例 1>

【0084】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 273.882 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 28.821 g 的 TFDB，之後於投入 19.631 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 3.202 g 的 TFDB 後，加入 4.443 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0085】 <實施例 2>

【0086】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 284.922 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 25.618 g 的 TFDB，之後於投入 17.450 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 6.405 g 的 TFDB 後，加入 8.885 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而

硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0087】 <實施例 3>

【0088】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 22.416 g 的 TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 9.607 g 的 TFDB 後，放入 13.328 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0089】 <實施例 4>

【0090】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 9.607 g 的 TFDB，之後於投入 13.328 g 的 6FDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 22.416 g 的 TFDB 後，加入 15.268 g 的 PMDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0091】 <實施例 5>

【0092】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝

置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 281.419 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 16.012 g 的 TFDB，之後於投入 10.906 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 16.012 g 的 TFDB 後，加入 14.711 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 350℃ 後，進行 10 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0093】 <實施例 6>

【0094】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 283.076 g 的 N,N-二甲基乙醯胺（DMAc）後，溶解 13.450 g 的 TFDB，之後於投入 9.161 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 23.825 g 的 TFDB 與 1.384 g 的 FFDA 後，加入 22.949 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 20 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 350℃ 後，進行 10 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0095】 <實施例 7>

【0096】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 288.638 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 22.416 g 的

TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 9.607 g 的 TFDB 後，加入 8.885 g 的 6FDA 而反應 3 小時。最後，加入 2.942 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0097】 <實施例 8>

【0098】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 288.638 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 22.416 g 的 TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，於更溶解 6.405 g 的 TFDB 後，加入 8.885 g 的 6FDA 而反應 3 小時。最後，於溶解 3.202 g 的 TFDB 後，加入 2.942 g 的 BPDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0099】 <比較例 1>

【0100】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 268.362 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 20.721 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，放入

2.221 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0101】 <比較例 2>

【0102】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 15.268 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，加入 13.328 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0103】 <比較例 3>

【0104】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 295.963 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 13.328 g 的 6FDA 後攪拌 3 小時。此後，放入 15.268 g 的 PMDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻

而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0105】 <比較例 4>

【0106】 於使氮氣通過作為反應器的附著有攪拌器、氮氣注入裝置、滴加漏斗、溫度調節器及冷卻器的 500 ml 的反應器，並且填充 301.483 g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）後，溶解 32.023 g 的 TFDB，之後於投入 14.178 g 的 PMDA 後攪拌 3 小時。此後，放入 15.549 g 的 6FDA 而反應 15 小時。其結果，獲得固體成分的濃度為 17 重量%的聚醯胺酸溶液。於反應結束後，將所獲得的溶液塗佈至玻璃板，之後利用 80℃ 的熱風進行 20 分鐘的處理，於達到 370℃ 後，進行 30 分鐘的等溫處理而硬化。此後，緩緩地進行冷卻而自玻璃板分離來獲得聚醯亞胺膜。

【0107】 藉由下述方法評估由上述實施例及比較例製備的聚醯亞胺膜的性質，將其結果示於下述表 1。

【0108】（1）透射度（TT）測定

【0109】 利用 UV 分光計（Konita Minolta，CM-3700d）對 550 nm 的透射度進行 3 次測定而將平均值記載至表 1。

【0110】（2）黃色度（Y.I.）測定

【0111】 利用 UV 分光計（Konita Minolta，CM-3700d）根據美國材料試驗協會（American Society for Testing Materials，ASTM）E313 標準測定黃色度。

【0112】（3）熱膨脹係數（CTE）測定

【0113】 利用熱機械分析儀（Thermomechanical Analyzer，TMA）（TA Instrument 公司，Q400）根據熱機械分析（Thermomechanical Analysis，TMA）-方法（Method）對 50℃ 至 350℃ 下的線性熱膨

脹係數進行 2 次測定。試片的尺寸設為 4 mm×24 mm，負重設為 0.02 N，升溫速度設為 10°C/min。進行製膜，會因熱處理而於膜內殘留有殘餘應力，故而於藉由第一次動作（Run）完全去除殘餘應力後，將第二次值表示為實際測定值。

【0114】 [表 1]

編號	原料比率及投入順序	膜厚 (μm)	結果		
			YI	TT	CTE
實施例	1 TFDB (90) -PMDA (90) -TFDB (10) -6FDA (10)	10	9.24	87.93	-6.08
	2 TFDB (80) -PMDA (80) -TFDB (20) -6FDA (20)	11	8.12	88.04	8.03
	3 TFDB (70) -PMDA (70) -TFDB (30) -6FDA (30)	10	6.76	88.79	23.28
	4 TFDB (30) -6FDA (30) -TFDB (70) -PMDA (70)	10	7.76	88.93	28.92
	5 TFDB (50) -PMDA (50) -TFDB (50) -BPDA (50)	11	6.72	87.18	1.55
	6 TFDB (35) -PMDA (35) -TFDB (62) -FFDA (3) -BPDA (65)	10	4.63	87.87	8.22
	7 TFDB (70) -PMDA (70) -TFDB (30) -6FDA (20) -BPDA (10)	10	7.08	88.37	14.29
	8 TFDB (70) -PMDA (70) -TFDB (20) -6FDA (20) -TFDB (10) -BPDA (10)	10	7.11	88.36	11.29
比較例	1 TFDB (100) -PMDA (95) -6FDA (5)	11	10.90	87.63	-11.16
	2 TFDB (100) -PMDA (70) -6FDA (30)	10	6.96	88.87	31.51
	3 TFDB (100) -6FDA (30) -PMDA (70)	10	7.32	89.20	30.31
	4 TFDB (100) -PMDA (65) -6FDA (35)	10	6.34	89.55	46.74

【0115】 如上述表 1 所示，分別對實施例與比較例進行比較，分批投入 TFDB 的實施例 1 至實施例 8 的黃色度、透射度及線性熱膨脹係數均為優異的水準，但比較例 1 的透射度明顯地下降，比較例 2 至比較例 4 表現出線性熱膨脹係數明顯地下降的性質。

【0116】 藉此，可知實施例 1 至實施例 8 藉由分批投入 TFDB 而克服了黃色度及線性熱膨脹係數的取捨（trade-off）關係。

【0117】 另外，於將 PMDA 作為 1 次二酐且將 6FDA 作為 2 次二

酞的情形時，為了具有 30 ppm/°C 以下的線性熱膨脹係數而 PMDA 的含量較佳為超過 65 莫耳%，為了阻止黃色度下降而上述 PMDA 的含量較佳為不超過 90 莫耳%。另外，即便將 BPDA 用作 2 次二酞，亦可獲得相同的效果，即便更應用 FFDA，亦可藉由分批投入 TFDB 而改善線性熱膨脹係數。觀察實施例 3 及實施例 4，可知 1 次二酞為 PMDA 的情形時的改善效果大於為 6FDA 的情形。並且，觀察實施例 7 及實施例 8，可確認到於應用 3 次二酞時，TFDB 的分批投入越多，則線性熱膨脹係數越得到改善。

【符號說明】

無



【發明摘要】

【中文發明名稱】製備聚醯胺酸的方法以及藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺膜及圖像顯示元件

【英文發明名稱】METHOD OF PREPARING POLYAMIC ACID AND POLYAMIC ACID, POLYIMIDE RESIN, POLYIMIDE FILM AND IMAGE DISPLAY ELEMENT THEREBY

【中文】本發明是有關於一種聚醯胺酸的製備方法、藉此製備的聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺膜及圖像顯示元件，且有關於一種藉由在投入一種二胺時變更為分批投入的方法而製備的聚醯亞胺膜的線性熱膨脹係數得到改善的聚醯亞胺的組成開發。

【英文】The present invention relates to a process for preparing a polyamic acid, and a polyamic acid, a polyimide resin, a polyimide film and an image display element prepared thereby, and to a development of polyimide compositions with improved linear thermal expansion coefficients of polyimide films which is prepared by a method of adding one kind of diamine dividedly.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚醯胺酸的製備方法，其包括：

投入包括雙三氟甲基聯苯胺的二胺與包括均苯四甲酸二酐的二酐的步驟；及

投入包括雙三氟甲基聯苯胺的二胺與包括選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的二酐的步驟。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐與選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐與 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐的莫耳比為 90 至 70：10 至 30。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐與聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述均苯四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐與聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中所述二胺更投入選自雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述的聚醯胺酸的製備方法，其中相對於二胺的總莫耳以 1 莫耳%至 20 莫耳%的含量投入選自所

述雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上。

【第8項】 一種聚醯胺酸，其包括：

第 1 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺的重複單元與衍生自均苯四甲酸二酐的重複單元；及

第 2 嵌段結構，包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的重複單元。

【第9項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐與第 2 嵌段結構中的選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【第10項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐與第 2 嵌段結構中的 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐的莫耳比為 90 至 70：10 至 30。

【第11項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐與第 2 嵌段結構中的聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 25：10 至 75。

【第12項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中所述第 1 嵌段結構中的均苯四甲酸二酐、第 2 嵌段結構中的 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐與第 2 嵌段結構中的聯苯四羧酸二酐的莫耳比為 90 至 50：5 至 30：5 至 20。

【第13項】 如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸，其中包括衍生自雙三氟甲基聯苯胺的重複單元與衍生自選自 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐及聯苯四羧酸二酐中的一種以上的重複單

元的所述第 2 嵌段結構更包括衍生自選自雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上的重複單元。

【第14項】 如申請專利範圍第 13 項所述的聚醯胺酸，其中選自所述雙胺基苯基芴及雙氟胺基苯基芴中的一種以上的含量相對於二胺的總莫耳為 1 莫耳%至 20 莫耳%。

【第15項】 一種聚醯亞胺樹脂，其由如申請專利範圍第 8 項所述的聚醯胺酸製備。

【第16項】 一種聚醯亞胺膜，其由如申請專利範圍第 15 項所述的聚醯亞胺樹脂製備。

【第17項】 如申請專利範圍第 16 項所述的聚醯亞胺膜，其 50℃至 350℃下的熱膨脹係數為 30 ppm/℃以下，於利用紫外分光計進行測定時，550 nm 的透射度為 85%以上，黃色度為 10 以下。

【第18項】 一種圖像顯示元件，其包括如申請專利範圍第 16 項所述的聚醯亞胺膜。