



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110191910 B

(45) 授权公告日 2021.10.29

(21) 申请号 201880007377.6

(22) 申请日 2018.01.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110191910 A

(43) 申请公布日 2019.08.30

(30) 优先权数据

2017-008685 2017.01.20 JP

2017-216756 2017.11.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.07.17(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/000804 2018.01.15(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/135431 JA 2018.07.26(73) 专利权人 住友化学株式会社  
地址 日本东京都(72) 发明人 宫本皓史 增井希望 杉山紘子  
望月胜纪 池内淳一(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 杨宏军 唐峥

(51) Int.Cl.  
C08G 73/14 (2006.01)  
G02B 1/04 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2003073474 A, 2003.03.12

JP 2009013165 A, 2009.01.22

CN 101458426 A, 2009.06.17

CN 104822445 A, 2015.08.05

CN 104822445 A, 2015.08.05

TW 201026750 A, 2010.07.16

CN 105899581 A, 2016.08.24

CN 107356998 A, 2017.11.17

Ghanwat等.Soluble

Tetraphenylthiophene containing poly  
(amide-imide)s: Synthesis and  
characterization.《International Journal  
of Pharmaceutical Science Invention》  
.2015,第4卷(第2期),

审查员 宋镇宇

权利要求书2页 说明书26页

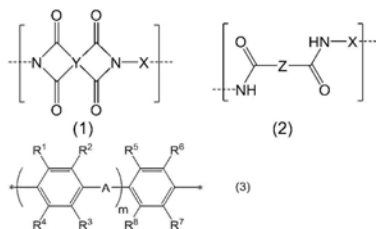
## (54) 发明名称

聚酰胺酰亚胺树脂及包含该聚酰胺酰亚胺  
树脂的光学构件

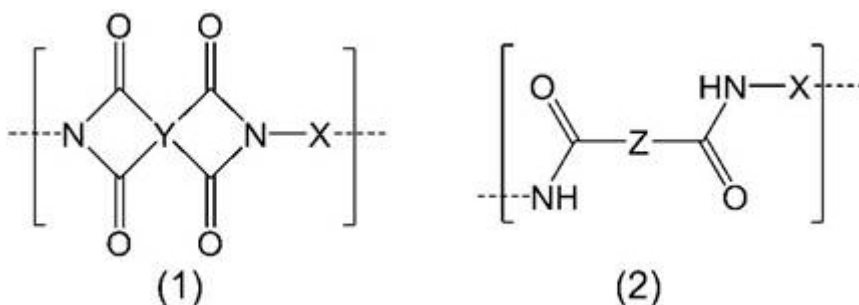
## (57) 摘要

本发明提供用于同时实现高柔软性及高耐弯曲性的光学构件的聚酰胺酰亚胺树脂、尤其是用于图像显示装置的前面板的聚酰胺酰亚胺树脂、及包含该聚酰胺酰亚胺树脂的前面板等光学构件。聚酰胺酰亚胺树脂,其具有下式(1)及下式(2)表示的结构单元。式(1)及式(2)中,X及Z各自独立地表示2价的有机基团,Y表示4价的有机基团,Z的至少一部分为式(3)表示的结构单元,式(3)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, $R^1 \sim$

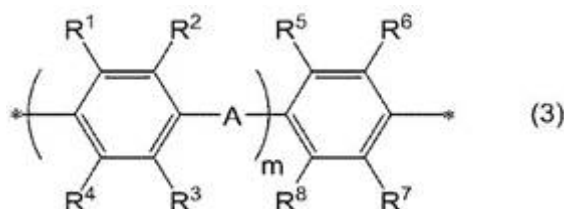
$R^8$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,A表示-O-、-S-、-CO-或-NR<sup>9</sup>-, $R^9$ 表示可以被卤素原子取代的碳原子数为1~12的烃基,m为1~4的整数,\*表示化学键。



1. 聚酰胺酰亚胺树脂,其具有式(1)及式(2)表示的结构单元,  
[化学式1]



式(1)及式(2)中,X及Z各自独立地表示2价的有机基团,  
Y表示4价的有机基团,  
Z的至少一部分为式(3)表示的结构单元,  
[化学式2]



式(3)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, $R^1 \sim R^8$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

A表示-O-或-S-,

m为1~4的整数,

\*表示化学键,

其中,相对于Y及Z的总和而言,式(3)表示的结构单元的含有率为3摩尔%以上且90摩尔%以下。

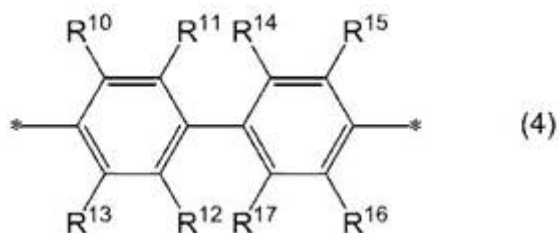
2. 如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,Z的5摩尔%以上且100摩尔%以下由式(3)表示。

3. 如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,相对于式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(3)表示的结构单元的比率为3摩尔%以上且90摩尔%以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,相对于式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(1)表示的结构单元的含有率为10摩尔%以上且90摩尔%以下。

5. 如权利要求1或2所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,X的至少一部分为式(4)表示的结构单元,

[化学式3]

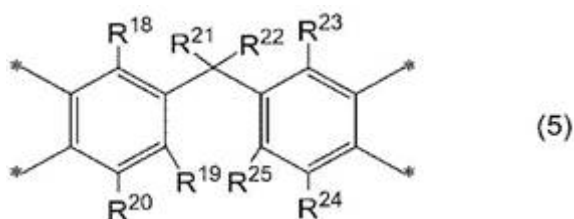


式(4)中, $R^{10} \sim R^{17}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, $R^{10} \sim R^{17}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

\*表示化学键。

6.如权利要求1或2所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,Y的至少一部分为式(5)表示的结构单元,

[化学式4]



式(5)中, $R^{18} \sim R^{25}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, $R^{18} \sim R^{25}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

\*表示化学键。

7.如权利要求1或2所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,通过DMA测定中的 $\tan\delta$ 算出的玻璃化转变温度 $T_g$ 低于 $380^\circ\text{C}$ 。

8.光学构件,其包含权利要求1~7中任一项所述的聚酰胺酰亚胺树脂。

9.图像显示装置,其具备权利要求8所述的光学构件。

## 聚酰胺酰亚胺树脂及包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺酰亚胺树脂及包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件。

### 背景技术

[0002] 现在,液晶显示装置、有机EL显示装置等图像显示装置不仅被应用于电视机,而且还在移动电话、智能手表之类的各种用途中广泛应用。伴随着这样的用途的扩展,正在寻求具有柔性特性的图像显示装置(柔性显示器)。

[0003] 图像显示装置由液晶显示元件或有机EL显示元件等显示元件、以及偏光板、相位差板及前面板等构成构件构成。为了达成柔性显示器,需要上述全部构成构件具有柔软性。

[0004] 此前,作为前面板,使用了玻璃。就玻璃而言,透明度高,根据玻璃的种类不同,能呈现高硬度,但另一方面,非常刚直,容易破裂,因而难以作为柔性显示器的前面板材料来利用。

[0005] 因此,作为代替玻璃的材料,对高分子材料的应用进行了研究。由高分子材料形成的前面板容易呈现柔性特性,因而可期待用于各种用途。作为具有柔软性的树脂,可举出各种树脂,聚酰胺酰亚胺树脂是其中之一。从透明性、耐热性的观点考虑,聚酰胺酰亚胺树脂已被用于各种用途(专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-150552号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 柔性显示器弯曲时,所有构成构件弯曲。若各构成构件的柔软性不充分,则有时损伤其他构成构件。因此,对于作为构成构件之一的前面板,也要求高柔软性。同时,前面板弯曲后,若在其表面残留褶皱,则在显示器的视觉辨认性方面产生问题,因此,前面板需要具有高耐弯曲性。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供用于同时实现高柔软性及高耐弯曲性的光学构件的聚酰胺酰亚胺树脂、尤其是用于图像显示装置的前面板的聚酰胺酰亚胺树脂、及包含该聚酰胺酰亚胺树脂的前面板等光学构件。

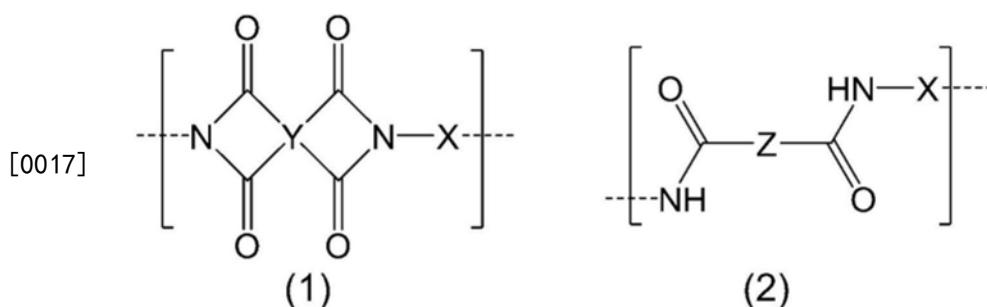
[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本申请的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果,完成了本发明。

[0014] 即,本发明提供以下的优选方式。

[0015] [1]聚酰胺酰亚胺树脂,其具有式(1)及式(2)表示的结构单元。

[0016] [化学式1]

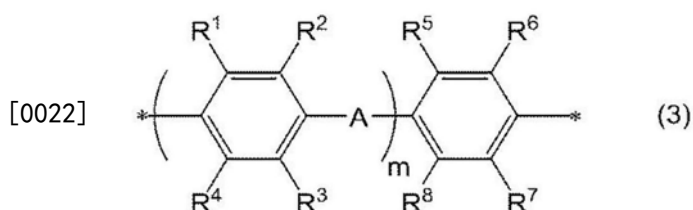


[0018] [式(1)及式(2)中,X及Z各自独立地表示2价的有机基团,

[0019] Y表示4价的有机基团,

[0020] Z的至少一部分为式(3)表示的结构单元]

[0021] [化学式2]



[0023] (式(3)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, $R^1 \sim R^8$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

[0024] A表示-O-、-S-、-CO-或-NR<sup>9</sup>-, $R^9$ 表示可以被卤素原子取代的碳原子数为1~12的烃基,

[0025] m为1~4的整数,

[0026] \*表示化学键)

[0027] [2]如前述[1]所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,相对于Y及Z的总和而言,式(3)表示的结构单元的含有率为3摩尔%以上且90摩尔%以下。

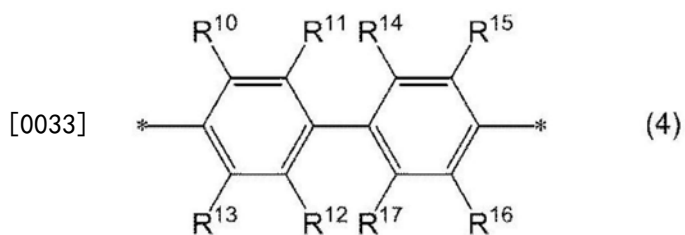
[0028] [3]如前述[1]所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,Z的5摩尔%以上且100摩尔%以下由式(3)表示。

[0029] [4]如前述[1]所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,相对于式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(3)表示的结构单元的比率为3摩尔%以上且90摩尔%以下。

[0030] [5]如前述[1]~[4]中任一项所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,相对于式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(1)表示的结构单元的含有率为10摩尔%以上且90摩尔%以下。

[0031] [6]如前述[1]~[5]中任一项所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,X的至少一部分为式(4)表示的结构单元。

[0032] [化学式3]

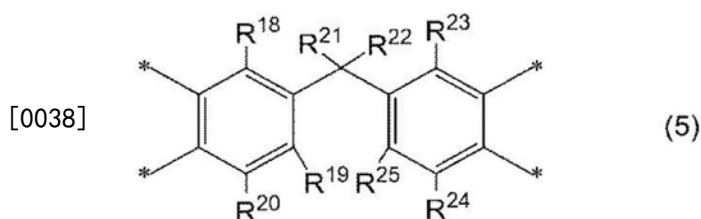


[0034] [式(4)中,  $R^{10} \sim R^{17}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基,  $R^{10} \sim R^{17}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

[0035] \*表示化学键]

[0036] [7]如前述[1]~[6]中任一项所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,Y的至少一部分为式(5)表示的结构单元。

[0037] [化学式4]



[0039] [式(5)中,  $R^{18} \sim R^{25}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基,  $R^{18} \sim R^{25}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

[0040] \*表示化学键]

[0041] [8]如前述[1]~[7]中任一项所述的聚酰胺酰亚胺树脂,其中,通过DMA测定中的 $\tan\delta$ 算出的玻璃化转变温度 $T_g$ 低于 $380^\circ\text{C}$ 。

[0042] [9]光学构件,其包含前述[1]~[8]中任一项所述的聚酰胺酰亚胺树脂。

[0043] [10]图像显示装置,其具备前述[9]所述的光学构件。

[0044] 发明的效果

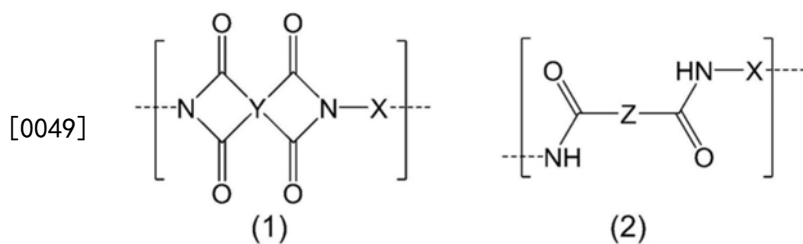
[0045] 通过本发明,可提供用于同时实现高柔软性及高耐弯曲性的光学构件的聚酰胺酰亚胺树脂、尤其是用于图像显示装置的前面板的聚酰胺酰亚胺树脂、及包含该聚酰胺酰亚胺树脂的前面板等光学构件。进而,通过本发明,可提供表面硬度优异的光学构件。

## 具体实施方式

[0046] 以下,详细说明本发明的实施方式。需要说明的是,本发明的范围不限于此处说明的实施方式,可在不超出本发明的主旨的范围内进行各种变更。

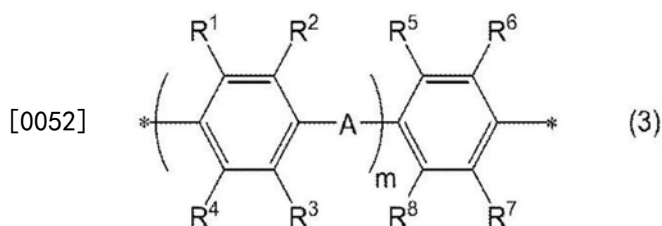
[0047] 作为本发明的一个实施方式的聚酰胺酰亚胺树脂是具有式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的聚酰胺酰亚胺树脂。

[0048] [化学式5]



[0050] 式(2)中,Z各自独立地表示2价的有机基团。作为本发明的一个实施方式的聚酰胺酰亚胺树脂可包含多种Z,多种Z相互可以相同也可以不同。Z的至少一部分为式(3)表示的结构单元。

[0051] [化学式6]



[0053] [式(3)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, $R^1 \sim R^8$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

[0054] A表示-O-、-S-、-CO-或-NR<sup>9</sup>-,R<sup>9</sup>表示可以被卤素原子取代的碳原子数为1~12的烃基,

[0055] m为1~4的整数,

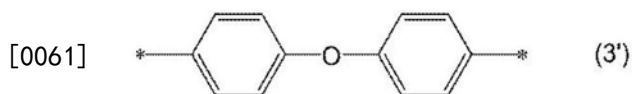
[0056] \*表示化学键。]

[0057] 式(3)中,A各自独立地表示-O-、-S-、-CO-或-NR<sup>9</sup>-,从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的柔软性的观点考虑,优选表示-O-或-S-,更优选表示-O-。 $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基,从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的柔软性及表面硬度的观点考虑,优选表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基,更优选表示氢原子或碳原子数为1~3的烷基,进一步优选表示氢原子。此处, $R^1 \sim R^8$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代。R<sup>9</sup>表示可以被卤素原子取代的碳原子数为1~12的烃基。

[0058] 式(3)中,m为1~4的范围的整数,m为上述范围内时,光学构件的柔软性良好。另外,式(3)中,m优选为1~3的范围的整数,更优选为1或2,进一步优选为1,m为上述范围内时,光学构件的柔软性良好,同时,原料的获得性比较好。

[0059] 本发明的优选的实施方式中,式(3)为式(3')表示的结构单元,即,多个Z的至少一部分为式(3')表示的结构单元。这种情况下,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件在发挥高表面硬度的同时,弹性模量低,可具有高柔软性。

[0060] [化学式7]



[0062] 本发明的优选的实施方式中,相对于上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Y及Z的总和而言,式(3)表示的结构单元的含有率优选为3摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优

选为7摩尔%以上,进一步更优选为9摩尔%以上,特别优选为15摩尔%以上,非常优选为30摩尔%以上,优选为90摩尔%以下,更优选为87摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下,特别优选为83摩尔%以下,非常优选为80摩尔%以下。相对于聚酰胺酰亚胺树脂中的Y及Z的总和而言,式(3)表示的结构单元的含有率为上述下限值以上时,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的弹性模量低,柔软性优异,同时能呈现高表面硬度。相对于聚酰胺酰亚胺树脂中的Y及Z的总和而言,式(3)表示的结构单元的含有率为上述上限值以下时,抑制因来自式(3)的酰胺键间氢键而导致的增稠,由此,能抑制后述的聚酰胺酰亚胺清漆的粘度,能容易地进行光学构件的加工。需要说明的是,式(3)表示的结构单元的含有率例如可使用 $^1\text{H}$ -NMR来测定,或者也可由原料的装料比计算。

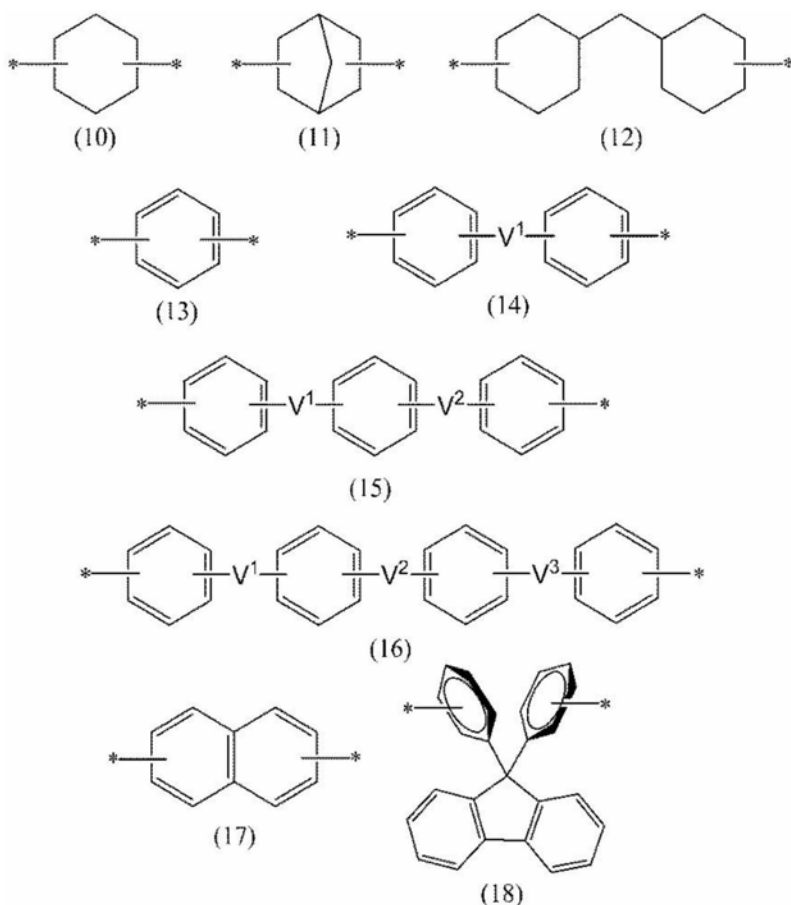
[0063] 本发明的优选的实施方式中,上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Z的优选5摩尔%以上、更优选7摩尔%以上、进一步优选9摩尔%以上、特别优选11摩尔%以上由式(3)表示。上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Z的上述下限值以上由式(3)表示时,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件呈现高表面硬度,同时,弹性模量低,可具有高柔软性。需要说明的是,优选上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Z的100摩尔%以下由式(3)表示。需要说明的是,上述聚酰胺酰亚胺树脂中的由式(3)表示的结构单元的含有率例如可使用 $^1\text{H}$ -NMR来测定,或者也可由原料的装料比计算。

[0064] 本发明的优选的实施方式中,相对于上述聚酰胺酰亚胺树脂中的式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(3)表示的结构单元的比率优选为3摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为7摩尔%以上,进一步更优选为9摩尔%以上,特别优选为15摩尔%以上,非常优选为30摩尔%以上,优选为90摩尔%以下,更优选为87摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下,特别优选为83摩尔%以下,非常优选为80摩尔%以下。相对于聚酰胺酰亚胺树脂中的式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(3)表示的结构单元的比率为上述下限值以上时,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的弹性模量低,柔软性优异,同时,能呈现高表面硬度。相对于聚酰胺酰亚胺树脂中的式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(3)表示的结构单元的比率为上述上限值以下时,抑制因来自式(3)的酰胺键间氢键而导致的增稠,由此,能抑制后述的聚酰胺酰亚胺清漆的粘度,能容易地进行光学构件的加工。需要说明的是,式(3)表示的结构单元的含有率例如可使用 $^1\text{H}$ -NMR来测定,或者也可由原料的装料比计算。

[0065] 式(1)及式(2)中,X各自独立地表示2价的有机基团,优选为有机基团中的氢原子可以被烃基或经氟取代的烃基取代的有机基团。需要说明的是,式(1)中的X可以与式(2)中的X相同,也可与其不同。作为本发明的一个实施方式的聚酰胺酰亚胺树脂可包含多种X,多种X相互可以相同也可以不同。作为X,可例举以下的式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)或式(18)表示的基团;这些式表示的基团中的氢原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代的基团;以及碳原子数为6以下的链式烃基。

[0066] [化学式8]





[0067]

[0068] [式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)或式(18)中,\*表示化学键,

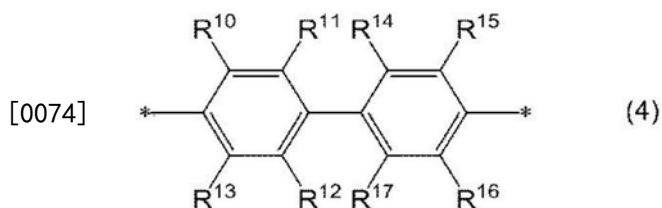
[0069] V<sup>1</sup>~V<sup>3</sup>各自独立地表示单键、-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或-CO-。

[0070] V<sup>1</sup>与V<sup>2</sup>相对于各环的键合位置、及V<sup>2</sup>与V<sup>3</sup>相对于各环的键合位置分别优选相对于各环为间位或对位,更优选为对位。

[0071] 式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)或式(18)表示的基团中,从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的表面硬度及柔软性的观点考虑,优选式(13)、式(14)、式(15)、式(16)或式(17)表示的基团,更优选式(14)、式(15)或式(16)表示的基团。另外,从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的表面硬度及柔软性的观点考虑,V<sup>1</sup>~V<sup>3</sup>各自独立地优选为单键、-O-或-S-,更优选为单键或-O-。

[0072] 本发明的优选的实施方式中,式(1)及式(2)中的多个X的至少一部分为式(4)表示的结构单元。式(1)及式(2)中的多个X的至少一部分为式(4)表示的基团时,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件能在呈现高透明性的同时,呈现高表面硬度。

[0073] [化学式9]



[0074]

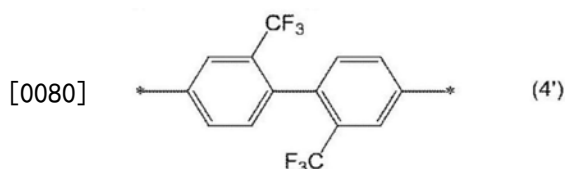
[0075] [式(4)中,  $R^{10} \sim R^{17}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基,  $R^{10} \sim R^{17}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

[0076] \*表示化学键。]

[0077] 式(4)中,  $R^{10} \sim R^{17}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, 优选表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基, 更优选表示氢原子或碳原子数为1~3的烷基, 此处,  $R^{10} \sim R^{17}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代。从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的表面硬度、柔软性及透明性的观点考虑,  $R^{10} \sim R^{17}$ 各自独立地进一步优选为氢原子、甲基、氟基、氯基或三氟甲基, 特别优选为氢原子或三氟甲基。

[0078] 本发明的优选的实施方式中, 式(4)表示的结构单元为式(4')表示的结构单元, 即, 多个X的至少一部分为式(4')表示的结构单元。这种情况下, 对于包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件而言, 在呈现高透明性的同时, 通过含有氟元素的骨架, 能提高该聚酰胺酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性, 能将聚酰胺酰亚胺清漆的粘度抑制为低水平, 能容易地进行光学构件的加工。

[0079] [化学式10]

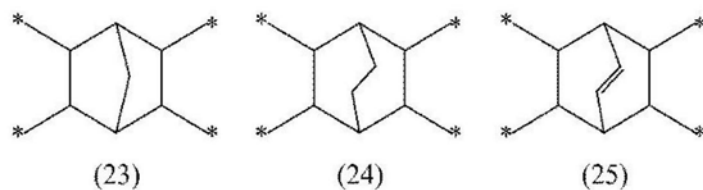
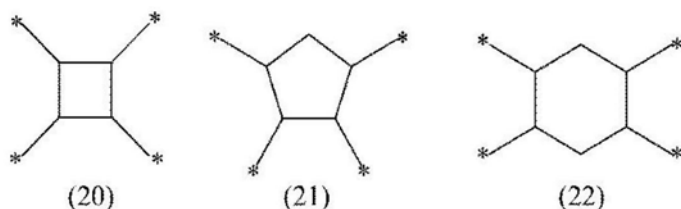


[0081] [式(4')中, \*表示化学键]

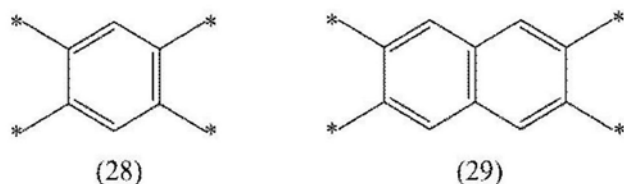
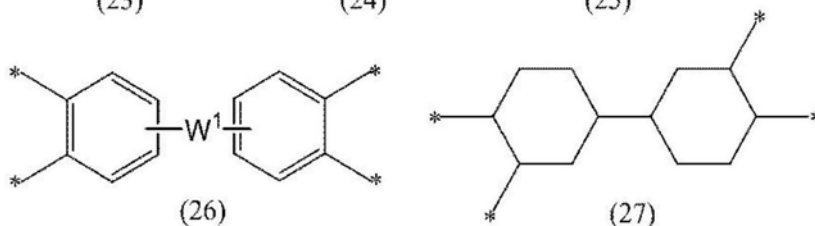
[0082] 本发明的优选的实施方式中, 上述聚酰胺酰亚胺树脂中的X的优选30摩尔%以上、更优选50摩尔%以上、进一步优选60摩尔%以上、尤其优选70摩尔%以上由式(4)、尤其是式(4')表示。上述聚酰胺酰亚胺树脂中的上述范围内的X由式(4)、尤其是式(4')表示时, 包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件在呈现高透明性的同时, 通过含有氟元素的骨架, 能提高该聚酰胺酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性, 能将聚酰胺酰亚胺清漆的粘度抑制为低水平, 另外, 能容易地进行光学构件的加工。需要说明的是, 优选上述聚酰胺酰亚胺树脂中的X的100摩尔%以下由式(4)、尤其是式(4')表示。上述聚酰胺酰亚胺树脂中的X可以为式(4)、尤其是式(4')。上述聚酰胺酰亚胺树脂中的X的由式(4)表示的结构单元的含有率例如可使用 $^1\text{H-NMR}$ 来测定, 或者也可由原料的装料比计算。

[0083] 式(1)中, Y各自独立地表示4价的有机基团, 优选为有机基团中的氢原子可以被烷基或经氟取代的烷基取代的有机基团。作为本发明的一个实施方式的聚酰胺酰亚胺树脂可包含多种Y, 多种Y相互可以相同也可以不同。作为Y, 可例举式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)表示的基团; 这些式表示的基团中的氢原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代的基团; 以及4价的碳原子数为6以下的链式烷基。

[0084] [化学式11]



[0085]



[0086] [式(20)～式(29)中，

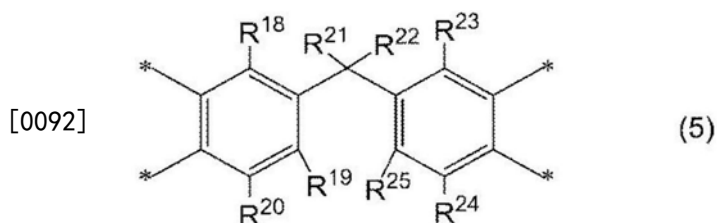
[0087] \*表示化学键，

[0088]  $W^1$ 表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{Ar}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-O-\text{Ar}-O-$ 、 $-\text{Ar}-O-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ar}-$ 或 $-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{Ar}-$ 。 $\text{Ar}$ 表示氢原子可以被氟原子取代的碳原子数为6～20的亚芳基，作为具体例，可举出亚苯基。]

[0089] 式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)及式(29)表示的基团中，从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的表面硬度及柔软性的观点考虑，优选式(26)、式(28)或式(29)表示的基团，更优选式(26)表示的基团。从容易抑制黄色度的观点考虑，优选可举出式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)或式(27)表示的基团；及这些基团中的氢原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代的基团。另外，从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的表面硬度及柔软性的观点考虑， $W^1$ 各自独立地优选为单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ，更优选为单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ，进一步优选为单键、 $-O-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ，尤其优选为 $-O-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

[0090] 本发明的优选的实施方式中，式(1)中的多个Y的至少一部分为式(5)表示的结构单元。式(1)中的多个Y的至少一部分为式(5)表示的基团时，包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件在呈现高透明性的同时，由于高弯曲性骨架，能提高该聚酰胺酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性，能将聚酰胺酰亚胺清漆的粘度抑制为低水平，另外，能容易地进行光学构件的加工。

[0091] [化学式12]



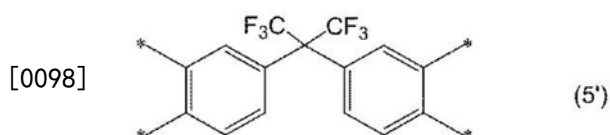
[0093] [式(5)中,  $R^{18} \sim R^{25}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基,  $R^{18} \sim R^{25}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

[0094] \*表示化学键。]

[0095] 式(5)中,  $R^{18} \sim R^{25}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, 优选表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基, 更优选表示氢原子或碳原子数为1~3的烷基, 此处,  $R^{18} \sim R^{25}$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代。从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的表面硬度及柔软性的观点考虑,  $R^{18} \sim R^{25}$ 各自独立地进一步优选为氢原子、甲基、氟基、氯基或三氟甲基, 特别优选为氢原子或三氟甲基。

[0096] 本发明的优选的实施方式中, 式(5)表示的结构单元为式(5')表示的基团, 即, 多个Y的至少一部分为式(5')表示的结构单元。这种情况下, 包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件可具有高透明性。

[0097] [化学式13]



[0099] [式(5')中, \*表示化学键]

[0100] 本发明的优选的实施方式中, 上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Y的优选50摩尔%以上、更优选60摩尔%以上、进一步优选70摩尔%以上由式(5)、尤其是式(5')表示。上述聚酰胺酰亚胺树脂中的上述范围内的Y由式(5)、尤其是式(5')表示时, 包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件可具有高透明性, 而且, 通过含有氟元素的骨架, 能提高该聚酰胺酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性, 能将聚酰胺酰亚胺清漆的粘度抑制为低水平, 另外, 光学构件的制造容易进行。需要说明的是, 优选上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Y的100摩尔%以下由式(5)、尤其是式(5')表示。上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Y可以为式(5)、尤其是式(5')。上述聚酰胺酰亚胺树脂中的Y的由式(5)表示的结构单元的含有率例如可使用 $^1\text{H-NMR}$ 来测定, 或者也可由原料的装料比计算。

[0101] 上述聚酰胺酰亚胺树脂的重均分子量(Mw)优选为5,000以上, 更优选为10,000以上, 进一步优选为50,000以上, 特别优选为70,000以上, 尤其优选为100,000以上, 优选为800,000以下, 更优选为600,000以下, 进一步优选为500,000以下, 特别优选为450,000以下。上述聚酰胺酰亚胺树脂的重均分子量(Mw)为上述下限值以上时, 包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件进一步具有良好的耐弯曲性。上述聚酰胺酰亚胺树脂的重均分子量(Mw)为上述上限值以下时, 能将聚酰胺酰亚胺清漆的粘度抑制为低水平, 另外, 光学构件、尤其是光学膜的拉伸容易进行, 因此, 加工性良好。需要说明的是, 本发明中, 重均分子量(Mw)例如可通过进行GPC测定、按照标准聚苯乙烯换算而求出, 具体而言, 可利用实施例中记载的方法求出。

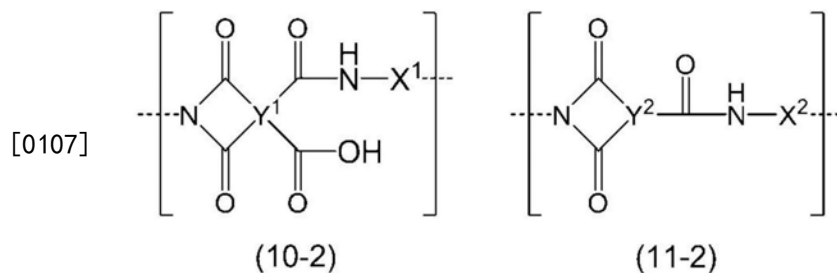
[0102] 上述聚酰胺酰亚胺树脂中,相对于式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(1)表示的结构单元的含有率优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上,进一步优选为18摩尔%以上,特别优选为20摩尔%以上,优选为90摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下,特别优选为50摩尔%以下。上述聚酰胺酰亚胺树脂中,式(1)表示的结构单元的含有率为上述下限值以上时,能抑制因式(2)中的酰胺键间的氢键而导致的增稠,能降低聚酰胺酰亚胺清漆的粘度,光学构件的制造容易进行。上述聚酰胺酰亚胺树脂中,式(1)表示的结构单元的含有率为上述上限值以下时,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件发挥高表面硬度。需要说明的是,上述比例例如可使用 $^1\text{H-NMR}$ 来测定,或者也可由原料的装料比计算。

[0103] 上述聚酰胺酰亚胺树脂中,相对于式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的总和而言,式(2)表示的结构单元的含有率优选为20摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上,特别优选为50摩尔%以上,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下,特别优选为50摩尔%以下。上述聚酰胺酰亚胺树脂中,式(1)表示的结构单元的含有率为上述上限值以下时,能抑制因式(2)中的酰胺键间的氢键而导致的增稠,能降低聚酰胺酰亚胺清漆的粘度,光学构件的制造容易进行。上述聚酰胺酰亚胺树脂中,式(1)表示的结构单元的含有率为上述下限值以上时,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件发挥高表面硬度。需要说明的是,上述比例例如可使用 $^1\text{H-NMR}$ 来测定,或者也可由原料的装料比计算。

[0104] 上述聚酰胺酰亚胺树脂的通过动态粘弹性测定(DMA测定)中的 $\tan\delta$ 算出的玻璃化转变温度 $T_g$ 优选低于 $380^\circ\text{C}$ ,更优选为 $379^\circ\text{C}$ 以下,进一步优选为 $378^\circ\text{C}$ 以下、例如为 $370^\circ\text{C}$ 以下。上述聚酰胺酰亚胺树脂的上述玻璃化转变温度 $T_g$ 低于上述上限值(或为上述上限值以下)时,包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件呈现高表面硬度,同时,弹性模量低,可具有高柔软性。为了将玻璃化转变温度控制为上述范围,作为构成聚酰胺酰亚胺的单体,优选包含具有可向进行制膜而得到的聚酰胺酰亚胺膜赋予柔软性的二价基团的单体,作为可赋予柔软性的二价基团,具体而言,可举出 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,作为具有可赋予柔软性的二价基团的单体,更优选包含具有包含 $-\text{O}-$ 的二价基团的单体。需要说明的是,上述聚酰胺酰亚胺树脂的上述玻璃化转变温度 $T_g$ 通常为 $300^\circ\text{C}$ 以上。通过动态粘弹性测定(DMA测定)中的 $\tan\delta$ 算出玻璃化转变温度的方法具体可如实施例那样进行。

[0105] 上述聚酰胺酰亚胺树脂除了包含式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元之外,还可包含式(10-2)表示的结构单元及/或式(11-2)表示的结构单元。

[0106] [化学式14]



[0108] 式(10-2)中, $\text{Y}^1$ 各自独立地为4价的有机基团,优选为有机基团中的氢原子可以被烃基或经氟取代的烃基取代的有机基团。作为 $\text{Y}^1$ ,可例举式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、

式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)表示的基团、以及4价的碳原子数为6以下的链式烃基。作为本发明的一个实施方式的聚酰胺酰亚胺树脂可包含多种 $Y^1$ ,多种 $Y^1$ 相互可以相同也可以不同。

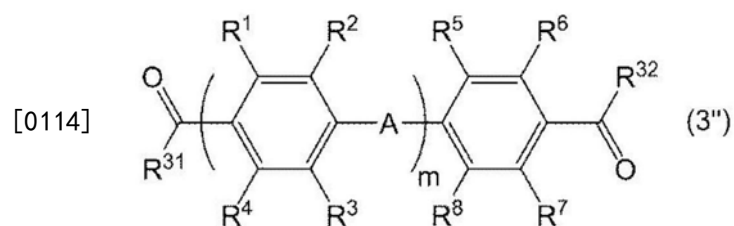
[0109] 式(11-2)中, $Y^2$ 为3价的有机基团,优选为有机基团中的氢原子可以被烃基或经氟取代的烃基取代的有机基团。作为 $Y^2$ ,可例举上述的式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)或式(29)表示的基团的化学键中的任一个替换成氢原子而得到的基团、及3价的碳原子数为6以下的链式烃基。作为本发明的一个实施方式的聚酰胺酰亚胺树脂可包含多种 $Y^2$ ,多种 $Y^2$ 相互可以相同也可以不同。

[0110] 式(10-2)及式(11-2)中, $X^1$ 及 $X^2$ 各自独立地为2价的有机基团,优选为有机基团中的氢原子可以被烃基或经氟取代的烃基取代的有机基团。作为 $X^1$ 及 $X^2$ ,可例举式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)或式(18)表示的基团;这些式表示的基团中的氢原子被甲基、氟基、氯基或三氟甲基取代的基团;以及碳原子数为6以下的链式烃基。

[0111] 本发明的一个实施方式中,上述聚酰胺酰亚胺树脂由式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元、以及根据情况而包含的式(10-2)及/或式(11-2)表示的结构单元形成。另外,从包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的柔软性及表面硬度的观点考虑,上述聚酰胺酰亚胺树脂中,式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元基于式(1)及式(2)、以及根据情况而包含的式(10-2)及式(11-2)表示的全部结构单元而言优选为80%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。需要说明的是,上述聚酰胺酰亚胺树脂中,式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元的含有率基于式(1)或式(2)、或根据情况而包含的式(10-2)或式(11-2)表示的全部结构单元而言通常为100%以下。需要说明的是,上述含有率例如可利用 $^1\text{H-NMR}$ 来测定,或者也可由原料的装料比计算。

[0112] 聚酰胺酰亚胺树脂例如可将后述的四羧酸化合物、二羧酸化合物及二胺化合物作为主要原料来制造。此处,二羧酸化合物至少包含式(3'')表示的化合物。

[0113] [化学式15]



[0115] [式(3'')]中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或碳原子数为6~12的芳基, $R^1 \sim R^8$ 中包含的氢原子各自独立地可以被卤素原子取代,

[0116] A表示-O-、-S-、-CO-或-NR<sup>9</sup>-, $R^9$ 表示可以被卤素原子取代的碳原子数为1~12的烃基,

[0117] m为1~4的整数,

[0118]  $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 各自独立地为-OH或-Cl.]

[0119] 优选的实施方式中,二羧酸化合物是A为-O-的式(3'')表示的化合物。另外,其他的优选的实施方式中,二羧酸化合物是 $R^{32}$ 为-Cl的式(3'')表示的化合物。另外,也可代替二胺化合物而使用二异氰酸酯化合物。

[0120] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的合成中可使用的四羧酸化合物,可举出芳香族四羧酸及其酐、优选其二酐等芳香族四羧酸化合物;及脂肪族四羧酸及其酐、优选其二酐等脂肪族四羧酸化合物等。四羧酸化合物可以单独使用,也可并用2种以上。对于四羧酸化合物而言,除了二酐之外,可以为酰氯化合物等四羧酸化合物类似物。它们可以单独使用或者也可组合2种以上而使用。

[0121] 作为芳香族四羧酸二酐,可举出非稠合多环式的芳香族四羧酸二酐、单环式的芳香族四羧酸二酐及稠合多环式的芳香族四羧酸二酐。作为非稠合多环式的芳香族四羧酸二酐的具体例,可举出4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐(有时记载为OPDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(有时记载为BPDA)、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯氧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐(有时记载为6FDA)、1,2-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、4,4'-(对苯二氧基)二邻苯二甲酸二酐、4,4'-(间苯二氧基)二邻苯二甲酸二酐。另外,作为单环式的芳香族四羧酸二酐,可举出1,2,4,5-苯四甲酸二酐,作为稠合多环式的芳香族四羧酸二酐,可举出1,2,4,5-苯四甲酸二酐,作为稠合多环式的芳香族四羧酸二酐,可举出2,3,6,7-萘四甲酸二酐。它们可以单独使用或者也可组合2种以上而使用。

[0122] 这些中,优选4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯氧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐、1,2-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、4,4'-(对苯二氧基)二邻苯二甲酸二酐及4,4'-(间苯二氧基)二邻苯二甲酸二酐,更优选4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、4,4'-(六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐。

[0123] 作为脂肪族四羧酸二酐,可举出环式或非环式的脂肪族四羧酸二酐。所谓环式脂肪族四羧酸二酐,为具有脂环式烃结构的四羧酸二酐,作为其具体例,可举出1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐等环烷烃四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、二环己基-3,3'-4,4'-四甲酸二酐及它们的位置异构体。它们可以单独使用或者也可组合2种以上而使用。作为非环式脂肪族四羧酸二酐的具体例,可举出1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐、及1,2,3,4-戊烷四甲酸二酐等,它们可以单独使用或者也可组合2种以上而使用。另外,可将环式脂肪族四羧酸二酐及非环式脂肪族四羧酸二酐组合使用。

[0124] 上述四羧酸二酐中,从光学构件的高表面硬度、高柔软性、高耐弯曲性、高透明性及低着色性的观点考虑,优选4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐、以及它

们的混合物,更优选4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐及4,4'-(六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐、以及它们的混合物,进一步优选4,4'-(六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐。

[0125] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的合成中可使用的二羧酸化合物,可优选使用4,4'-氧双苯甲酸及/或其酰氯化合物。具体而言,可举出4,4'-氧双(苯甲酰氯)作为优选例。可以除了使用4,4'-氧双苯甲酸或其酰氯化合物之外,还使用其他二羧酸化合物。作为其他二羧酸化合物,可举出芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸及与它们类似的酰氯化合物、酸酐等,也可并用2种以上。作为具体例,可举出对苯二甲酸;间苯二甲酸;萘二甲酸;4,4'-联苯二甲酸;3,3'-联苯二甲酸;碳原子数为8以下的链式烃的二羧酸化合物及2个苯甲酸被单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或亚苯基连接而成的化合物以及它们的酰氯化合物。具体而言,可举出对苯二甲酰氯作为优选例。

[0126] 需要说明的是,对于上述聚酰胺酰亚胺树脂而言,在不损害包含该聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的各种物性的范围内,可以是除了使上述的聚酰胺酰亚胺合成中可使用的四羧酸化合物进行反应之外、进一步使四羧酸及三羧酸以及它们的酐及衍生物进行反应而得到的产物。

[0127] 作为四羧酸,可举出上述四羧酸化合物的酐的水加成物。

[0128] 作为三羧酸化合物,可举出芳香族三羧酸、脂肪族三羧酸及与它们类似的酰氯化合物、酸酐等,也可并用2种以上。

[0129] 作为具体例,可举出1,2,4-苯三甲酸的酐;2,3,6-萘三甲酸-2,3-酐;邻苯二甲酸酐与苯甲酸被单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或亚苯基连接而成的化合物。

[0130] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的合成中可使用的二胺化合物,可举出例如脂肪族二胺、芳香族二胺及它们的混合物。需要说明的是,本实施方式中,所谓“芳香族二胺”,表示氨基直接键合于芳香环的二胺,其结构的一部分中可包含脂肪族基团或其他取代基。该芳香环可以为单环也可以为稠环,可例举苯环、萘环、蒽环及茚环等,但不限于这些。这些中,优选为苯环。另外,所谓“脂肪族二胺”,表示氨基直接键合于脂肪族基团的二胺,在其结构的一部分中可包含芳香环、其他取代基。

[0131] 作为脂肪族二胺,可举出例如六亚甲基二胺等非环式脂肪族二胺、以及1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、降冰片烷二胺及4,4'-二氨基二环己基甲烷等环式脂肪族二胺等。它们可以单独使用或者也可组合2种以上而使用。

[0132] 作为芳香族二胺,可举出例如对苯二胺、间苯二胺、2,4-甲苯二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,5-二氨基萘、及2,6-二氨基萘等具有1个芳香环的芳香族二胺;4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚(有时记载为ODA)、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基二苯基砜、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基联苯胺(有时记载为MB)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(有时记载为TFMB)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、9,9-双(4-氨基苯基)茚、9,9-双(4-氨基-3-甲基苯基)茚、9,9-双(4-氨基-3-氯苯基)茚、及9,9-双(4-氨基-3-氟苯基)茚等具有2个以上芳香环的芳香族二胺。它们可以单独使用或者也可组



合2种以上而使用。

[0133] 作为芳香族二胺,优选为4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯,更优选为4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯。它们可以单独使用或者也可组合2种以上而使用。

[0134] 上述二胺化合物中,从光学构件的高表面硬度、高柔软性、高耐弯曲性、高透明性及低着色性的观点考虑,优选使用选自具有联苯结构的芳香族二胺组成的组中的1种以上。更优选使用选自2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯及4,4'-二氨基二苯基醚组成的组中的1种以上,更进一步优选使用2,2'-双(三氟甲基)联苯胺。

[0135] 作为本发明的一个实施方式的聚酰胺酰亚胺树脂为:作为二胺化合物、与四羧酸化合物(酰氯化合物、四羧酸二酐等四羧酸化合物类似物)及二羧酸化合物(酰氯化合物等二羧酸化合物类似物)、以及根据情况的三羧酸化合物(酰氯化合物、三羧酸酐等三羧酸化合物类似物)的缩聚产物的缩合型高分子。式(1)及式(10-2)表示的结构单元通常由二胺类及四羧酸化合物衍生。式(2)表示的结构单元通常由二胺及二羧酸化合物衍生。式(11-2)表示的结构单元通常由二胺及三羧酸化合物衍生。

[0136] 本发明的优选的实施方式中,上述聚酰胺酰亚胺树脂中,如上所述,可包含卤素原子。作为含氟取代基的具体例,可举出氟基及三氟甲基。通过使聚酰胺酰亚胺树脂包含卤素原子,从而有时能降低包含聚酰胺酰亚胺树脂的光学构件的黄色度(有时记载为YI),而且存在能同时实现高柔软性及高耐弯曲性的倾向。另外,从光学构件的黄色度的降低(即,透明性的提高)、吸水率的降低、及耐弯曲性的观点考虑,卤素原子优选为氟原子。

[0137] 对于聚酰胺酰亚胺树脂中的卤素原子的含有率而言,从黄色度的降低(透明性的提高)、吸水率的降低、及光学构件的变形抑制的观点考虑,以聚酰胺酰亚胺树脂的质量为基准计,优选为1~40质量%,更优选为3~35质量%,进一步优选为5~32质量%。

[0138] 本发明的一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂的合成反应中,可以存在酰亚胺化催化剂。作为酰亚胺化催化剂,可举出例如三丙基胺、二丁基丙基胺、乙基二丁基胺等脂肪族胺;N-乙基哌啶、N-丙基哌啶、N-丁基吡咯烷、N-丁基哌啶、及N-丙基六氢氮杂萘等脂环式胺(单环式);氮杂双环[2.2.1]庚烷、氮杂双环[3.2.1]辛烷、氮杂双环[2.2.2]辛烷、及氮杂双环[3.2.2]壬烷等脂环式胺(多环式);以及吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、3,4-环戊烯并吡啶、5,6,7,8-四氢异喹啉、及异喹啉等芳香族胺。

[0139] 二胺化合物、四羧酸化合物及二羧酸化合物的反应温度没有特别限制,例如为50~350℃。反应时间也没有特别限制,例如为30分钟~10小时左右。根据需要,可在非活性气氛或减压的条件下进行反应。另外,反应优选在溶剂中进行,作为溶剂,可举出例如聚酰胺

酰亚胺清漆的制备中使用的后述的溶剂。

[0140] (光学构件)

[0141] 本发明的其他实施方式中,还可提供作为包含上述聚酰胺酰亚胺树脂的聚酰胺酰亚胺膜的光学构件。作为光学构件,可举出例如光学膜。该光学构件由于柔软性、耐弯曲性及表面硬度优异,因此,适于作为图像显示装置的前面板、尤其是柔性显示器的前面板(窗膜)。光学构件可以为单层,也可以为多层。光学构件为多层的情况下,各层可以为相同的组成,也可以为不同的组成。

[0142] 本发明的一个实施方式中,光学构件中的聚酰胺酰亚胺树脂的含有率以光学构件的总质量为基准计优选为40质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上,特别优选为80质量%以上,非常优选为90质量%以上。聚酰胺酰亚胺树脂的含有率为上述下限值以上时,光学构件的耐弯曲性良好。需要说明的是,光学构件中的聚酰胺酰亚胺树脂的含有率以光学构件的总质量为基准计通常为100质量%以下。

[0143] (无机材料)

[0144] 对于光学构件而言,除了聚酰胺酰亚胺树脂之外,还可以含无机粒子等无机材料。作为无机材料,可举出例如二氧化钛粒子、氧化铝粒子、二氧化锆粒子、二氧化硅粒子等无机粒子、及原硅酸四乙酯等四烷氧基硅烷等硅化合物等。从用于制造光学构件的聚酰胺酰亚胺清漆的稳定性的观点考虑,无机材料优选为无机粒子、尤其是二氧化硅粒子。无机粒子彼此可以被具有硅氧烷键(即, $-\text{SiOSi}-$ )的分子键合。

[0145] 从光学构件的透明性、机械物性、及无机粒子的凝集抑制的观点考虑,无机粒子的平均一次粒径优选为10~100nm,更优选为20~80nm。本发明中,平均一次粒径可通过利用透射型电子显微镜测定10个单向粒径的平均值来确定。

[0146] 光学构件中的无机材料的含有率以光学构件的总质量为基准计优选为0质量%以上且90质量%以下,更优选为0.01质量%以上且60质量%以下,进一步优选为5质量%以上且40质量%以下。无机材料的含有率在上述范围内时,存在容易同时实现光学构件的透明性及机械物性的倾向。

[0147] (紫外线吸收剂)

[0148] 光学构件可含有1种或2种以上紫外线吸收剂。紫外线吸收剂可从在树脂材料的领域中通常作为紫外线吸收剂使用的物质中适当选择。紫外线吸收剂可包含吸收400nm以下的波长的光的化合物。作为紫外线吸收剂,可举出例如选自由二苯甲酮系化合物、水杨酸酯系化合物、苯并三唑系化合物、及三嗪系化合物组成的组中的至少1种化合物。通过使光学构件含有紫外线吸收剂,能抑制聚酰胺酰亚胺树脂的劣化,因此,能提高光学构件的视觉辨认性。

[0149] 本说明书中,所谓“系化合物”,是指附带有该“系化合物”的化合物的衍生物。例如,所谓“二苯甲酮系化合物”,是指具有作为母体骨架的二苯甲酮、和键合于二苯甲酮的取代基的化合物。

[0150] 光学构件含有紫外线吸收剂时,紫外线吸收剂的含有率相对于光学构件的总质量而言优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为6质量%以下。优选的含有率根据使用的紫外线吸收剂的不同而不同,以400nm的透光率成为20~60%左右的方式调节紫外线吸收剂

的含有率时,能提高光学构件的耐光性,并且,能得到透明性高的光学构件。

[0151] (其他添加剂)

[0152] 光学构件可以还含有其他添加剂。作为其他成分,可举出例如抗氧化剂、脱模剂、稳定剂、上蓝剂、阻燃剂、pH调节剂、二氧化硅分散剂、润滑剂、增稠剂、及流平剂等。

[0153] 其他添加剂的含有率相对于光学构件的质量而言优选为0质量%以上且20质量%以下,更优选为0质量%以上且10质量%以下。

[0154] 光学构件、尤其是光学膜的厚度可根据用途适当调整,通常为10~1000 $\mu\text{m}$ ,优选为15~500 $\mu\text{m}$ ,更优选为20~400 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为25~300 $\mu\text{m}$ 。需要说明的是,本发明中,厚度可利用接触式的数显千分表测定。

[0155] 光学构件中,按照JIS K 7105:1981的全光线透过率Tt优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为85%以上,特别优选为90%以上。光学构件的全光线透过率Tt为上述下限值以上时,将光学构件组装至图像显示装置时,能确保充分的视觉辨认性。需要说明的是,光学构件的全光线透过率Tt的上限值通常为100%以下。

[0156] (光学构件的制造方法)

[0157] 上述光学构件、尤其是光学膜的制造方法没有特别限制,只要光学构件包含上述聚酰胺酰亚胺树脂即可。本发明的一个实施方式中,光学构件、尤其是光学膜例如可通过包括以下工序的制造方法来制造:

[0158] (a) 将包含聚酰胺酰亚胺树脂的液体(聚酰胺酰亚胺清漆)涂布于基材而形成涂膜的工序(涂布工序),以及

[0159] (b) 使涂布的液体(聚酰胺酰亚胺清漆)干燥,形成光学构件、尤其是光学膜(聚酰胺酰亚胺膜)的工序(形成工序)。

[0160] 工序(a)及(b)通常可依次进行。

[0161] 涂布工序中,首先,制备包含聚酰胺酰亚胺树脂的液体(聚酰胺酰亚胺清漆)。为了制备聚酰胺酰亚胺清漆,将前述二胺化合物、前述四羧酸化合物、前述二羧酸化合物、及根据需要的作为酰亚胺化催化剂发挥作用的叔胺、脱水剂等其他成分混合,使其反应,制备聚酰胺酰亚胺混合液。作为叔胺,可举出前述的芳香族胺、脂肪族胺等。作为脱水剂,可举出乙酸酐、丙酸酐、异丁酸酐、特戊酸酐、丁酸酐、异戊酸酐等。向该聚酰胺酰亚胺混合液中添加不良溶剂,利用再沉淀法使聚酰胺酰亚胺树脂析出,进行干燥,以沉淀物形式取出。

[0162] 将取出的聚酰胺酰亚胺树脂沉淀物溶解于溶剂中,根据需要添加上述紫外线吸收剂及其他添加剂,进行搅拌,由此,制备包含聚酰胺酰亚胺树脂的液体(聚酰胺酰亚胺清漆)。

[0163] 聚酰胺酰亚胺清漆的制备中可使用的溶剂没有特别限制,只要能将聚酰胺酰亚胺树脂溶解即可。作为所述溶剂,可举出例如N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂; $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等内酯系溶剂;二甲基砜、二甲基亚砜、环丁砜等含硫系溶剂;碳酸亚乙酯、碳酸1,2-亚丙酯等碳酸酯系溶剂;及它们的组合(混合溶剂)。这些溶剂中,优选酰胺系溶剂或内酯系溶剂。另外,聚酰胺酰亚胺清漆中可包含水、醇系溶剂、酮系溶剂、非环状酯系溶剂、醚系溶剂等。

[0164] 接下来,例如,可通过已知的辊对辊、分批方式,使用聚酰胺酰亚胺清漆,通过流延成型等,在树脂基材、SUS带、或玻璃基材等基材上形成涂膜。

[0165] 形成工序中,通过将涂膜干燥并从基材剥离,能形成光学构件。剥离后可进一步进行将光学构件干燥的干燥工序。涂膜的干燥通常可于50~350℃的温度进行。根据需要,可在非活性气氛或减压的条件下进行涂膜的干燥。

[0166] 可进行对光学构件的至少一个表面实施表面处理的表面处理工序。作为表面处理,可举出例如UV臭氧处理、等离子体处理、及电晕放电处理。

[0167] 作为树脂基材的例子,可举出PET膜、PEN膜、聚酰亚胺膜、及聚酰胺酰亚胺膜等。其中,从耐热性优异的观点考虑,优选PET膜、PEN膜、聚酰亚胺膜、及其他聚酰胺酰亚胺膜。此外,从与光学构件的密合性及成本的观点考虑,更优选PET膜。

[0168] [功能层]

[0169] 作为本发明的一个实施方式的光学构件可具备功能层。作为功能层,可举出紫外线吸收层、粘合层、色相调节层、折射率调节层等具有各种功能的层。光学构件可具备一层或多层功能层。另外,一层功能层可具有多种功能。

[0170] 紫外线吸收层为具有吸收紫外线的功能的层,例如由选自紫外线固化型的透明树脂、电子束固化型的透明树脂、及热固化型的透明树脂中的主材、和分散于该主材中的紫外线吸收剂构成。通过设置紫外线吸收层作为功能层,能容易地抑制因光照射而导致的黄色度的变化。

[0171] 粘合层为具有粘合性的功能的层,具有将光学构件粘接于其他构件的功能。作为粘合层的形成材料,可使用通常已知的材料。例如,可使用热固性树脂组合物或光固化性树脂组合物。

[0172] 粘合层可由包含具有聚合性官能团的成分的树脂组合物构成。这种情况下,通过在将光学构件密合于其他构件后进一步使构成粘合层的树脂组合物聚合,能实现牢固的粘接。光学构件与粘合层的粘接强度可以为0.1N/cm以上、或0.5N/cm以上。

[0173] 粘合层可包含热固性树脂组合物或光固化性树脂组合物作为材料。这种情况下,通过事后供给能量,能将树脂组合物高分子化而使其固化。

[0174] 粘合层可以是由被称为压敏型粘接剂(Pressure Sensitive Adhesive,PSA)的通过按压而被贴合于对象物的粘接剂构成的层。压敏型粘接剂可以是作为“在常温下具有粘合性,通过轻压力即粘接于被粘接材料的物质”(JIS K6800)的粘合剂,也可以是作为“将特定成分容纳于保护被膜(微囊)中,在通过适当的手段(压力、热等)将被膜破坏之前能保持稳定性的粘接剂”(JIS K6800)的胶囊型粘接剂。

[0175] 色相调节层是具有色相调节功能的层,是能将光学构件调节至目标色相的层。色相调节层例如为含有树脂及着色剂的层。作为该着色剂,可举出例如氧化钛、氧化锌、氧化铁红、氧化钛系烧成颜料、群青、铝酸钴、及炭黑等无机颜料;偶氮系化合物、喹吡啶酮系化合物、蒽醌系化合物、花系化合物、异吲哚啉酮系化合物、酞菁系化合物、喹酞酮系化合物、士林(threne)系化合物、及二酮吡咯并吡咯系化合物等有机颜料;硫酸钡、及碳酸钙等体质颜料;以及碱性染料、酸性染料、及媒染染料等染料。

[0176] 折射率调节层是具有折射率调节功能的层,是具有与光学构件不同的折射率、能向光学构件赋予规定的折射率的层。折射率调节层例如可以是含有适当选择的树脂、及根据情况进一步含有的颜料的树脂层,也可以是金属的薄膜。

[0177] 作为调节折射率的颜料,可举出例如氧化硅、氧化铝、氧化锑、氧化锡、氧化钛、氧

化锆及氧化钽。颜料的平均一次粒径可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以下。通过使颜料的平均一次粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,能防止透过折射率调节层的光的漫反射,能防止透明度的下降。

[0178] 作为折射率调节层中可使用的金属,可举出例如氧化钛、氧化钽、氧化锆、氧化锌、氧化锡、氧化硅、氧化钨、氮氧化钛、氮化钛、氮氧化硅、氮化硅等金属氧化物或金属氮化物。

[0179] 另外,光学构件可具备硬涂层。作为硬涂层,可举出丙烯酸系、环氧系、氨基甲酸酯系、苄基氯系、乙烯基系等已知的硬涂层。需要说明的是,本发明的优选的实施方式中,光学构件即使没有硬涂层,也能呈现高表面硬度。因此,包含由该聚酰胺酰亚胺树脂形成的光学构件的硬涂层层叠体能呈现比包含不能单独呈现高表面硬度的光学构件的硬涂层层叠体更高的表面硬度。

[0180] 上述光学构件能呈现高表面硬度。本发明的优选的实施方式中,上述光学构件的表面硬度优选为2B以上,更优选为B以上,进一步优选为HB以上,特别优选为H以上,非常优选为2H以上。若光学构件的表面硬度为上述下限值以上,则在作为图像显示装置的前面板(窗膜)使用时,能有利地抑制图像显示装置表面的损伤,另外,能有助于防止光学构件的收缩及膨胀。需要说明的是,光学构件的表面硬度通常为9H以下。需要说明的是,本发明中,表面硬度可按照JIS K5600-5-4:1999测定,例如,可使负荷为100g、扫描速度为60mm/min,在4000勒克斯的环境下对有无伤痕进行评价。利用柔性显示器的柔软性,图像显示装置不只可形成平板形状,而是可形成各种形状,伴随图像显示装置的柔性化,使用者直接接触画面、或周围的物体直接接触画面的机会增加。因此,作为本发明的一个实施方式的光学构件作为柔性显示器的前面板非常有用。

[0181] 上述光学构件能呈现高柔软性。本发明的优选的实施方式中,上述光学构件的弹性模量优选为5.9GPa以下,更优选为5.5GPa以下,进一步优选为5.2GPa以下,特别优选为5.0GPa以下,非常优选为4.5GPa以下。若光学构件的弹性模量为上述上限值以下,则在柔性显示器弯曲时,能抑制因上述光学构件而导致的其他构件的损伤。需要说明的是,光学构件的弹性模量通常为2.0GPa以上。例如可使用(株)岛津制作所制自动绘图仪(AUTOGRAPH) AG-IS,针对10mm宽的试验片,在夹头间距离为500mm、拉伸速度为20mm/min的条件下测定S-S曲线,由其斜率测定弹性模量。

[0182] 上述光学构件、尤其是光学膜能呈现优异的耐弯曲性。本发明的优选的实施方式中,对于光学构件而言,在 $R=1\text{mm}$ 、 $135^\circ$ 、负荷为0.75kgf、速度为175cpm的条件下测定时,直至断裂为止的往复折弯次数优选为10,000次以上,更优选为20,000次以上,进一步优选为30,000次以上,特别优选为40,000次以上,非常优选为50,000次以上。光学构件的往复折弯次数为上述下限值以上时,能进一步抑制将光学构件弯曲时会产生的褶皱。需要说明的是,光学构件的往复折弯次数没有限制,通常,如果能进行1,000,000次的折弯,则足够实用。往复折弯次数例如可使用(株)东洋精机制作所制MIT耐折疲劳试验机(型号0530)、使用厚度为 $50\mu\text{m}$ 、宽度为10mm的试验片(光学构件)求出。

[0183] 上述光学构件能呈现优异的透明性。因此,上述光学构件作为图像显示装置、尤其是柔性显示器的前面板(窗膜)非常有用。本发明的优选的实施方式中,光学构件的按照JIS K 7373:2006的黄色度YI优选为5以下,更优选为3以下,进一步优选为2.5以下。黄色度YI为上述上限值以下的光学构件能有助于显示装置等的高视觉辨认性。需要说明的是,上述光学构件的黄色度优选为0以上。

[0184] 作为本发明的一个实施方式的光学构件、尤其是光学膜作为图像显示装置的前面板、尤其是柔性显示器的前面板(窗膜)有用。上述光学构件可作为前面板配置于图像显示装置、尤其是柔性显示器的观看侧表面。该前面板具有保护柔性显示器内的图像显示元件的功能。具备上述光学构件的图像显示装置具有高柔软性及高耐弯曲性,同时,具有高表面硬度,因此,在弯曲时,不会损伤其他构件,另外,光学构件自身也不易产生褶皱,而且能有利地抑制表面的损伤。

[0185] 作为图像显示装置,可举出电视机、智能手机、移动电话、汽车导航、平板PC、便携游戏机、电子纸、指示器、布告板、钟表、及智能手表等可穿戴设备等。作为柔性显示器,可举出具有柔性特性的图像显示装置、例如电视机、智能手机、移动电话、汽车导航、平板PC、便携游戏机、电子纸、指示器、布告板、钟表、及可穿戴设备等。

[0186] 实施例

[0187] 以下,通过实施例进一步详细地说明本发明。对于例中的“%”及“份”而言,只要没有特别记载,是指质量%及质量份。首先,对评价方法进行说明。

[0188] <弹性模量的测定>

[0189] 使用(株)岛津制作所制自动绘图仪AG-IS测定实施例中得到的聚酰胺酰亚胺膜的弹性模量。制作10mm宽的膜,在夹头间距离为500mm、拉伸速度为20mm/min的条件下测定S-S曲线,由其斜率计算弹性模量。

[0190] <表面硬度测定>

[0191] 作为实施例中得到的聚酰胺酰亚胺膜的表面硬度,按照JIS K5600-5-4:1999,测定膜表面的铅笔硬度。使负荷为100g、扫描速度为60mm/min,在4000勒克斯的环境下对有无伤痕进行评价。

[0192] <耐弯曲性的测定>

[0193] 使用(株)东洋精机制作所制MIT耐折疲劳试验机(型号0530)测定实施例中得到的聚酰胺酰亚胺膜的耐弯曲性。制作厚度为50 $\mu$ m、宽度为10mm的膜,在R=1mm、135°、负荷为0.75kgf、速度为175cpm的条件下进行测定时,对直至断裂为止的往复折弯次数进行评价。

[0194] <重均分子量(Mw)的测定>

[0195] 凝胶渗透色谱(GPC)测定

[0196] (1) 前处理方法

[0197] 以浓度成为2mg/mL的方式向样品中添加DMF洗脱液(10mM溴化锂溶液),于80℃一边进行30分钟搅拌一边进行加热,冷却后,进行0.45 $\mu$ m膜滤器过滤,将得到的溶液作为测定溶液。

[0198] (2) 测定条件

[0199] 柱:TSKgel SuperAWM-H $\times$ 2+SuperAW2500 $\times$ 1(6.0mm I.D. $\times$ 150mm $\times$ 3根)(均为Tosoh Corporation制)

[0200] 洗脱液:DMF(添加有10mM的溴化锂)

[0201] 流量:1.0mL/min.

[0202] 检测器:RI检测器

[0203] 柱温:40℃

[0204] 进样量:100 $\mu$ L

[0205] 分子量标准:标准聚苯乙烯

[0206] <全光线透过率(Tt)的测定>

[0207] 按照JIS K7105:1981,利用Suga Test Instruments Co.,Ltd.制的全自动直读雾度计算机HGM-2DP,测定实施例得到的聚酰胺酰亚胺膜的全光线透过率Tt。

[0208] <黄色度(YI)的测定>

[0209] 按照JIS K 7373:2006,使用日本分光(株)制的紫外可见近红外分光光度计V-670,测定实施例得到的聚酰胺酰亚胺膜的黄色度(黄色指数(Yellow Index):YI)。在无膜的状态下进行本底测定,然后将膜设置于样品架,对相对于300~800nm的光的透过率进行测定,求出三刺激值(X、Y、Z)。基于下式计算YI。

[0210]  $YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$

[0211] <玻璃化转变温度(Tg)的测定>

[0212] 使用TA Instrument公司制DMA Q800,将实施例得到的聚酰胺酰亚胺膜制成下述那样的试样,在以下的条件下进行测定,得到损耗模量与储能模量的值之比即tanδ曲线。由tanδ曲线的峰的最顶点计算Tg。

[0213] -试样:长度为5-15mm,宽度为5mm

[0214] -实验模式:DMA多频应变(Multi-Frequency-Strain)

[0215] -实验模式详细条件:

[0216] (1) 夹具:拉伸:膜(Clamp:Tension:Film)

[0217] (2) 幅值(Amplitude):5μm

[0218] (3) 频率(Frequency):10Hz(在全部温度区间内无变动)

[0219] (4) 预紧力(Preload Force):0.01N

[0220] (5) 力追踪(Force Track):125N

[0221] -温度条件:(1) 升温范围:常温~400℃,(2) 升温速度:5℃/分钟

[0222] -主要收集数据:(1) 储能模量(Storage modulus,E'),(2) 损耗模量(Loss modulus,E''),(3) tanδ(E''/E')

[0223] 实施例1

[0224] [聚酰胺酰亚胺树脂(1)的制备]

[0225] 在氮气气氛下,向具备搅拌叶片的1L可拆式烧瓶中,添加2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)52g(162.38mmol)及N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)734.10g,在室温下一边搅拌一边将TFMB溶解于DMAc中。接下来,向烧瓶中添加4,4'-(六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐(6FDA)28.90g(65.05mmol),在室温下进行3小时搅拌。然后,向烧瓶中添加4,4'-氧双(苯甲酰氯)(OBBC)28.80g(97.57mmol),在室温下进行1小时搅拌。接下来,向烧瓶中添加吡啶7.49g(94.65mmol)和乙酸酐26.56g(260.20mmol),在室温下进行30分钟搅拌,然后,使用油浴升温至70℃,进一步进行3小时搅拌,得到反应液。

[0226] 将得到的反应液冷却至室温,以线状投入至大量的甲醇中,将析出的沉淀物取出,在甲醇中浸渍6小时后,用甲醇洗涤。接下来,于100℃对沉淀物进行减压干燥,得到聚酰胺酰亚胺树脂(1)。

[0227] [聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]

[0228] 向得到的聚酰胺酰亚胺树脂(1)中,以浓度成为15质量%的方式添加DMAc,制作聚

酰胺酰亚胺清漆(1)。使用涂敷器,以自支撑膜的膜厚成为55 $\mu\text{m}$ 的方式将得到的聚酰胺酰亚胺清漆(1)涂布于聚酯基材(东洋纺(株)制,商品名“A4100”)的平滑面上,于50 $^{\circ}\text{C}$ 进行30分钟干燥,接下来于140 $^{\circ}\text{C}$ 进行15分钟干燥,得到自支撑膜。将自支撑膜固定于金属框,进而在氮气气氛下于300 $^{\circ}\text{C}$ 进行30分钟干燥,得到膜厚为50 $\mu\text{m}$ 的聚酰胺酰亚胺膜(1)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(1)的重均分子量( $M_w$ )、全光线透过率 $T_t$ 、黄色度 $YI$ 及玻璃化转变温度 $T_g$ ,结果, $M_w$ 为120,000, $T_t$ 为91%, $YI$ 为2.2, $T_g$ 为345 $^{\circ}\text{C}$ 。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

#### [0229] 实施例2

##### [0230] [聚酰胺酰亚胺树脂(2)的制备]

[0231] 将DMAc的使用量变更为701.64g,将6FDA的使用量变更为14.45g(32.52mmol),将OBBC的使用量变更为38.39g(130.10mmol),将吡啶的使用量变更为9.98g(126.20mmol),将乙酸酐的使用量变更为13.28g(130.10mmol),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺树脂(1)的制备]同样地操作,得到聚酰胺酰亚胺树脂(2)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

##### [0232] [聚酰胺酰亚胺膜(2)的制膜]

[0233] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰胺酰亚胺树脂(2),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu\text{m}$ 的聚酰胺酰亚胺膜(2)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(2)的重均分子量( $M_w$ )、全光线透过率 $T_t$ 、黄色度 $YI$ 及玻璃化转变温度 $T_g$ ,结果, $M_w$ 为150,000, $T_t$ 为91%, $YI$ 为2.5, $T_g$ 为345 $^{\circ}\text{C}$ 。

#### [0234] 实施例3

##### [0235] [聚酰胺酰亚胺树脂(3)的制备]

[0236] 在氮气气氛下,向具备搅拌叶片的1L可拆式烧瓶中,添加TFMB52g(162.38mmol)及DMAc697.82g,在室温下一边搅拌一边将TFMB溶解于DMAc中。接下来,向烧瓶中添加6FDA21.67g(48.79mmol),在室温下进行3小时搅拌。然后,向烧瓶中添加OBBC24.00g(81.31mmol)、接着添加对苯二甲酰氯(TPC)6.60g(32.52mmol),在室温下进行1小时搅拌。接下来,向烧瓶中添加吡啶8.73g(110.42mmol)和乙酸酐19.92g(195.15mmol),在室温下进行30分钟搅拌,然后,使用油浴升温至70 $^{\circ}\text{C}$ ,进一步进行3小时搅拌,得到反应液。

[0237] 将得到的反应液冷却至室温,以线状投入至大量的甲醇中,将析出的沉淀物取出,用甲醇浸渍6小时,然后,用甲醇洗涤。接下来,于100 $^{\circ}\text{C}$ 对沉淀物进行减压干燥,得到聚酰胺酰亚胺树脂(3)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

##### [0238] [聚酰胺酰亚胺膜(3)的制膜]

[0239] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰胺酰亚胺树脂(3),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu\text{m}$ 的聚酰胺酰亚胺膜(3)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(3)的重均分子量( $M_w$ )、全光线透过率 $T_t$ 、黄色度 $YI$ 及玻璃化转变温度 $T_g$ ,结果, $M_w$ 为100,000, $T_t$ 为91%, $YI$ 为2.3, $T_g$ 为340 $^{\circ}\text{C}$ 。

#### [0240] 实施例4

##### [0241] [聚酰胺酰亚胺树脂(4)的制备]

[0242] 将DMAc的使用量变更为667.75g,将6FDA的使用量变更为21.67g(162.38mmol),将OBBC的使用量变更为9.60g(48.79mmol),将TPC的使用量变更为16.51g(81.31mmol),将吡



啉的使用量变更为8.73g (110.42mmol),将乙酸酐的使用量变更为19.92g (195.15mmol),除此之外,与实施例3的[聚酰胺酰亚胺树脂(3)的制备]同样地操作,得到聚酰胺酰亚胺树脂(4)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0243] [聚酰胺酰亚胺膜(4)的制膜]

[0244] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰胺酰亚胺树脂(4),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu$ m的聚酰胺酰亚胺膜(4)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(4)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为230,000,Tt为91%,YI为2.3,Tg为369 $^{\circ}$ C。

[0245] 实施例5

[0246] [聚酰胺酰亚胺树脂(5)的制备]

[0247] 将DMAc的使用量变更为884.53g,将6FDA的使用量变更为21.67g (38.79mmol),将OBBC的使用量变更为4.80g (16.26mmol),将TPC的使用量变更为19.81g (97.57mmol),将吡啉的使用量变更为8.73g (110.42mmol),将乙酸酐的使用量变更为19.92g (195.15mmol),除此之外,与实施例3的[聚酰胺酰亚胺树脂(3)的制备]同样地操作,得到聚酰胺酰亚胺树脂(5)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0248] [聚酰胺酰亚胺膜(5)的制膜]

[0249] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰胺酰亚胺树脂(5),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu$ m的聚酰胺酰亚胺膜(5)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(5)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为345,000,Tt为91%,YI为2.2,Tg为377 $^{\circ}$ C。

[0250] 实施例6

[0251] [聚酰胺酰亚胺树脂(6)的制备]

[0252] 将DMAc的使用量变更为849.23g,将6FDA的使用量变更为14.45g (32.52mmol),将OBBC的使用量变更为4.80g (16.26mmol),将TPC的使用量变更为23.11g (113.84mmol),将吡啉的使用量变更为9.98g (126.20mmol),将乙酸酐的使用量变更为13.28g (130.10mmol),除此之外,与实施例3的[聚酰胺酰亚胺树脂(3)的制备]同样地操作,得到聚酰胺酰亚胺树脂(6)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0253] [聚酰胺酰亚胺膜(6)的制膜]

[0254] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰胺酰亚胺树脂(6),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu$ m的聚酰胺酰亚胺膜(6)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(6)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为341,000,Tt为91%,YI为2.4,Tg为378 $^{\circ}$ C。

[0255] 比较例1

[0256] [聚酰胺酰亚胺树脂(7)的制备]

[0257] 将DMAc的使用量变更为647.70g,将6FDA的使用量变更为21.67g (48.79mmol),将TPC的使用量变更为23.11g (113.84mmol),将吡啉的使用量变更为8.73g (110.42mmol),将乙酸酐的使用量变更为19.92g (195.15mmol),并且,未添加OBBC,除此之外,与实施例3的[聚酰胺酰亚胺树脂(3)的制备]同样地操作,得到聚酰胺酰亚胺树脂(7)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0258] [聚酰胺酰亚胺膜(7)的制膜]

[0259] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰胺酰亚胺树脂(7),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu$ m的聚酰胺酰亚胺膜(7)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(7)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为80,000,Tt为90%,YI为2.4,Tg为380℃。

[0260] 比较例2

[0261] [聚酰亚胺树脂(8)的制备]

[0262] 将DMAc的使用量变更为831.46g,将6FDA的使用量变更为72.24g(162.62mmol),将吡啶的使用量变更为18.72g(236.62mmol),将乙酸酐的使用量变更为66.41g(650.49mmol),并且,未添加OBBC,除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺树脂(1)的制备]同样地操作,得到聚酰亚胺树脂(8)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0263] [聚酰亚胺膜(8)的制膜]

[0264] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰亚胺树脂(8),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu$ m的聚酰亚胺膜(8)。按照上述测定方法,测定聚酰亚胺膜(8)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为268,000,Tt为92%,YI为2.0,Tg为361℃。

[0265] 比较例3

[0266] [聚酰亚胺树脂(9)的制备]

[0267] 将DMAc的使用量变更为732.20g,将6FDA的使用量变更为28.9g(65.05mmol),将吡啶的使用量变更为18.72g(236.62mmol),将乙酸酐的使用量变更为66.41g(650.49mmol),并且,未添加OBBC,与6FDA同时添加4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)28.51g(97.57mmol),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺树脂(1)的制备]同样地操作,得到聚酰亚胺树脂(9)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0268] [聚酰亚胺膜(9)的制膜]

[0269] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1),使用聚酰亚胺树脂(9),除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu$ m的聚酰亚胺膜(9)。按照上述测定方法,测定聚酰亚胺膜(9)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为276,000,Tt为85%,YI为5.8,Tg为365℃。

[0270] 实施例7

[0271] [聚酰胺酰亚胺树脂(10)的制备]

[0272] 在氮气气氛下,向具备搅拌叶片的1L可拆式烧瓶中,添加TFMB45.00g(140.5mmol)及DMAc600.9g,在室温下一边搅拌一边将TFMB溶解于DMAc中。接下来,向烧瓶中添加BPDA4.14g(14.1mmol),在室温下进行2.5小时搅拌,然后,添加6FDA25.01g(56.3mmol),在室温下进行15小时搅拌。进而,向烧瓶中添加OBBC4.15g(14.1mmol)及TPC11.43g(56.3mmol),在室温下进行1小时搅拌。接下来,向烧瓶中添加乙酸酐21.55g(211.1mmol)和4-甲基吡啶3.28g(35.2mmol),在室温下进行30分钟搅拌,然后,使用油浴升温至70℃,进一步进行3小时搅拌,得到反应液。

[0273] 将得到的反应液冷却至室温,然后,添加甲醇647g及离子交换水180g,得到聚酰胺酰亚胺的沉淀。将其在甲醇中浸渍12小时,通过过滤进行回收,用甲醇洗涤。接下来,于100

℃对沉淀物进行减压干燥,得到聚酰胺酰亚胺树脂(10)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0274] [聚酰胺酰亚胺膜(10)的制膜]

[0275] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(1)而使用聚酰胺酰亚胺树脂(10),代替氮气气氛下的300℃下的30分钟干燥,进行大气下的200℃下的30分钟干燥,除此之外,与实施例1的[聚酰胺酰亚胺膜(1)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50μm的聚酰胺酰亚胺膜(10)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(10)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为208,000,Tt为91.8%,YI为1.8,Tg为373℃。

[0276] 实施例8

[0277] [聚酰胺酰亚胺树脂(11)的制备]

[0278] 在氮气气氛下,向具备搅拌叶片的1L可拆式烧瓶中,添加TFMB14.67g(45.8mmol)及DMAc233.3g,在室温下一边搅拌一边将TFMB溶解于DMAc中。接下来,向烧瓶中添加4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐(OPDA)4.283g(13.8mmol),在室温下进行16.5小时搅拌。然后,向烧瓶中添加OBBC1.359g(4.61mmol)及TPC5.609g(27.6mmol),在室温下进行1小时搅拌。接下来,向烧瓶中添加乙酸酐4.937g(48.35mmol)和4-甲基吡啶1.501g(16.12mmol),在室温下进行30分钟搅拌,然后,使用油浴升温至70℃,进一步进行3小时搅拌,得到反应液。

[0279] 将得到的反应液冷却至室温,然后,添加甲醇360g及离子交换水170g,得到聚酰胺酰亚胺的沉淀。将其在甲醇中浸渍12小时,通过过滤进行回收,用甲醇洗涤。接下来,于100℃对沉淀物进行减压干燥,得到聚酰胺酰亚胺树脂(11)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0280] [聚酰胺酰亚胺膜(11)的制膜]

[0281] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(10),使用聚酰胺酰亚胺树脂(11),除此之外,与实施例7的[聚酰胺酰亚胺膜(10)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50μm的聚酰胺酰亚胺膜(11)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(11)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为259,000,Tt为91.0%,YI为1.9,Tg为362℃。

[0282] 实施例9

[0283] [聚酰胺酰亚胺树脂(12)的制备]

[0284] 代替4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐(OPDA)4.283g而使用6FDA6.140g,代替TFMB14.67g(45.8mmol)而使用TFMB8.809g(27.5mmol)及2,2'-二甲基联苯胺(MB)3.889g(18.3mmol),除此之外,与实施例8的[聚酰胺酰亚胺树脂(11)的制备]同样地操作,得到聚酰胺酰亚胺树脂(12)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0285] [聚酰胺酰亚胺膜(12)的制膜]

[0286] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(11),使用聚酰胺酰亚胺树脂(12),除此之外,与实施例8的[聚酰胺酰亚胺膜(11)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50μm的聚酰胺酰亚胺膜(12)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(12)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为189,000,Tt为91.1%,Tg为393℃。

[0287] 实施例10

[0288] [聚酰胺酰亚胺树脂(13)的制备]

[0289] 代替MB3.889g,使用4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)3.670g(18.3mmol),除此之外,与

实施例9的[聚酰胺酰亚胺树脂(12)的制备]同样地操作,得到聚酰胺酰亚胺树脂(13)。需要说明的是,各成分的摩尔比如表1所示。

[0290] [聚酰胺酰亚胺膜(13)的制膜]

[0291] 代替聚酰胺酰亚胺树脂(12),使用聚酰胺酰亚胺树脂(13),除此之外,与实施例9的[聚酰胺酰亚胺膜(12)的制膜]同样地操作,得到膜厚为50 $\mu$ m的聚酰胺酰亚胺膜(13)。按照上述测定方法,测定聚酰胺酰亚胺膜(13)的重均分子量(Mw)、全光线透过率Tt、黄色度YI及玻璃化转变温度Tg,结果,Mw为166,000,Tt为91.3%,Tg为350℃。

[0292] 上述实施例及比较例中的各成分的摩尔比如以下的表1所示。

[0293] [表1]

		四羧酸化合物			二羧酸化合物		二胺化合物		
		6FDA	BPDA	OPDA	OBBC	TPC	TFMB	MB	ODA
[0294] 实施例	1	4	-	-	6	-	10	-	-
	2	2	-	-	8	-	10	-	-
	3	3	-	-	5	2	10	-	-
	4	3	-	-	2	5	10	-	-
	5	3	-	-	1	6	10	-	-
	6	2	-	-	1	7	10	-	-
	7	4	1	-	1	4	10	-	-
	8	-	-	3	1	6	10	-	-
	9	3	-	-	1	6	6	4	-
	10	3	-	-	1	6	6	-	4
比较例	1	3	-	-	-	7	10	-	-
	2	10	-	-	-	-	10	-	-
	3	4	6	-	-	-	10	-	-

[0295] 对于得到的聚酰胺膜(1)~(9),按照上述测定方法,测定弹性模量、表面硬度、及耐弯曲性。将其结果示于表2。

[0296] [表2]

		膜编号	弹性模量 (GPa)	表面硬度	耐弯曲性 (次)
[0297] 实施例	1	(1)	3.2	HB	53,000
	2	(2)	3.4	HB	600,000
	3	(3)	3.7	HB	95,000
	4	(4)	4.2	HB	66,000
	5	(5)	5.0	HB	230,000
	6	(6)	5.2	HB	430,000
	7	(10)	4.6	HB	36,000
	8	(11)	5.2	F	94,000
	9	(12)	5.7	HB	31,000
	10	(13)	4.9	HB	62,000
比较例	1	(7)	6.0	H	20,000
	2	(8)	3.4	<6B	30,000
	3	(9)	5.0	<6B	40,000

[0298] 由上述内容可知,对于由本发明涉及的聚酰胺酰亚胺树脂形成的聚酰胺酰亚胺膜(光学构件)而言,弹性模量低,不仅柔软性优异,而且具有高耐弯曲性。同时还显示出具有高表面硬度,还能抑制表面的损伤。