



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110317353 A

(43)申请公布日 2019.10.11

(21)申请号 201910241912.0

C08G 73/10(2006.01)

(22)申请日 2019.03.27

G02B 1/04(2006.01)

(30)优先权数据

2018-063083 2018.03.28 JP

(71)申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

申请人 财团法人工业技术研究院

(72)发明人 池内淳一 宫本皓史 真锅佳久

林志成 吕奇明 李宗铭

(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.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书23页

(54)发明名称

包含透明聚酰亚胺系高分子的光学膜

(57)摘要

本发明涉及包含透明聚酰亚胺系高分子的光学膜。本发明的课题在于提供即使在使用经长期保存的清漆或由经长期保存的溶剂制造的清漆的情况下、也具有黄色着色少这样的高透明性及高耐折性的光学膜。本发明的解决手段为包含透明聚酰亚胺系高分子的光学膜,所述光学膜中,来自该透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自该透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比(积分比A/B)为0.0001以上且0.001以下。

1. 光学膜, 其是包含透明聚酰亚胺系高分子的光学膜,  
其中, 来自所述透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自所述透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比 (积分比A/B) 为0.0001以上且0.001以下。
2. 如权利要求1所述的光学膜, 其中, 所述透明聚酰亚胺系高分子的按聚苯乙烯换算的分子量为25万以上且50万以下。
3. 如权利要求1或2所述的光学膜, 其厚度为30μm以上且100μm以下, 全光线透过率为85%以上。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的光学膜, 其中, 所述透明聚酰亚胺系高分子具有氟基。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的光学膜, 其中, 所述透明聚酰亚胺系高分子包含来自2,2'-双(三氟甲基)联苯胺衍生物的重复单元。
6. 光学膜的制造方法, 其具有将包含透明聚酰亚胺系高分子的清漆进行流延成膜的工序, 其中, 来自所述透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自所述透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比 (积分比A/B) 为0.0001以上且0.001以下。
7. 如权利要求6所述的光学膜的制造方法, 其中, 所述清漆包含酯系溶剂。
8. 如权利要求1~5中任一项所述的光学膜, 其为用于柔性显示装置的前面板的膜。
9. 柔性显示装置, 其具备权利要求8所述的光学膜。
10. 如权利要求9所述的柔性显示装置, 所述柔性显示装置还具备触摸传感器。
11. 如权利要求9或10所述的柔性显示装置, 所述柔性显示装置还具备偏光板。

## 包含透明聚酰亚胺系高分子的光学膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含透明聚酰亚胺系高分子的光学膜。

### 背景技术

[0002] 近年来,包含聚酰亚胺系高分子的光学膜作为用于对例如电视、个人电脑、智能手机、平板电脑、及电子纸这样的图像显示装置赋予功能的功能性膜而被使用。特别地,对于在上述图像显示装置内的显示器、触摸面板这样的电子设备的显示部分中使用的功能性膜,要求黄色着色少这样的高透明性和高耐折性。

[0003] 作为这样的光学膜的制造方法,已知下述方法:将包含聚酰亚胺系高分子和溶剂的清漆涂布于基材上而形成涂膜,使涂膜干燥从而进行制造。例如,专利文献1中记载了使用包含聚酰胺酰亚胺树脂和乙酸丁酯的清漆的膜的制造方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2015-174905号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 然而,在制造清漆后长期保存的情况下、或将用于清漆的溶剂长期保存后制造清漆的情况下,有时清漆自身着色而使得到的聚酰亚胺系高分子膜的透明性降低。作为使透明性恢复的解决方案,有清漆的纯化方法,例如通过析出等从已着色的清漆中取出聚酰亚胺系高分子并再次溶解于溶剂的方法,但在成本方面不利。

[0009] 如上所述,在使用经长期保存的清漆或由经长期保存的溶剂制造的清漆的情况下,难以得到具有高透明性的光学膜。

[0010] 本发明是鉴于上述课题而作出的,其目的为提供即使在使用经长期保存的清漆或由经长期保存的溶剂制造的清漆的情况下、也具有黄色着色少这样的高透明性及高耐折性的光学膜。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 为解决上述课题,本申请的发明人进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明包含以下的方式。

[0013] [1]光学膜,其是包含透明聚酰亚胺系高分子的光学膜,

[0014] 其中,来自该透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自该透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比(积分比A/B)为0.0001以上且0.001以下。

[0015] [2]如[1]所述的光学膜,其中,该透明聚酰亚胺系高分子的按聚苯乙烯换算的分子量为25万以上且50万以下。

[0016] [3]如[1]或[2]所述的光学膜,其厚度为30μm以上且100μm以下,全光线透过率为

85%以上。

[0017] [4]如[1]~[3]中任一项所述的光学膜,其中,上述透明聚酰亚胺系高分子具有氟基。

[0018] [5]如[1]~[4]中任一项所述的光学膜,其中,上述透明聚酰亚胺系高分子包含来自2,2'-双(三氟甲基)联苯胺衍生物的重复单元。

[0019] [6]光学膜的制造方法,其具有将包含透明聚酰亚胺系高分子的清漆进行流延成膜的工序,其中,来自该透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自该透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比(积分比A/B)为0.0001以上且0.001以下。

[0020] [7]如[6]所述的光学膜的制造方法,其中,上述清漆包含酯系溶剂。

[0021] [8]如[1]~[5]中任一项所述的光学膜,其为用于柔性显示装置的前面板的膜。

[0022] [9]柔性显示装置,其具备[8]所述的光学膜。

[0023] [10]如[9]所述的柔性显示装置,所述柔性显示装置还具备触摸传感器。

[0024] [11]如[9]或[10]所述的柔性显示装置,所述柔性显示装置还具备偏光板。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,能够提供即使在使用经长期保存的清漆或由经长期保存的溶剂制造的清漆的情况下、也具有黄色着色少这样的高透明性及高耐折性的光学膜。

## 具体实施方式

[0027] <光学膜>

[0028] 本发明的光学膜包含透明聚酰亚胺系高分子,其中,

[0029] 来自该透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自该透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比(积分比A/B)为0.0001以上且0.001以下。

[0030] [1. 积分比A/B]

[0031] 积分比A/B为0.0001以上且0.001以下时,光学膜的透明性高。认为其原因在于,透明聚酰亚胺系高分子中的末端氨基的存在比例足够小,因此具有下述倾向:透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基不被过氧化物这样的氧化剂氧化。从进一步提高光学膜的透明性的观点考虑,透明聚酰亚胺系高分子的积分比A/B优选为0.0002以上且0.0008以下,更优选为0.0003以上且0.0006以下。本申请实施例的分子结构中的积分比A/B的计算方法在实施例中详细说明。分子结构不同的情况下,可适当选择能够测定的峰而算出。

[0032] 作为调节积分比A/B的手段,例如,可举出:调节透明聚酰亚胺系高分子的聚合度的手段;及阻碍由过氧化物这样的氧化剂导致的氧化反应的进行的手段。作为调节该聚合度的手段,例如,可举出聚合条件(更具体而言,聚合时间、聚合温度、催化剂的使用、溶剂的种类、及单体的浓度等)。作为阻碍氧化反应的进行的手段,例如,可举出使得用于制作光学膜的清漆中的过氧化物的浓度降低的手段(更具体而言,阻碍在清漆中生成过氧化物的手段等)。清漆包含透明聚酰亚胺系高分子和溶剂。认为清漆中的过氧化物主要是由清漆中的溶剂分子与溶解氧的反应(溶剂分子的氧化反应)而生成的。因此,作为阻碍在清漆中生成过氧化物的手段,例如,可举出使清漆中的溶解氧浓度降低的手段、及选择不与氧反应生

成过氧化物的溶剂种类的手段。作为使清漆中的溶解氧浓度降低的手段,例如,可举出:利用非活性气体(更具体而言,氩气及氦气这样的稀有气体、以及氮气等)对溶剂实施鼓泡处理而使溶剂中的溶解氧置换为非活性气体的手段;及设定成减压气氛下或非活性气体气氛下而使得与溶剂接触的气相的氧浓度降低的手段。从充分地实现溶解氧的置换、并且降低成本的观点考虑,鼓泡处理的时间优选为例如10分钟以上且1小时以下。例如,在对包含两种酯的混合溶剂实施鼓泡处理的情况下,可以在将两种溶剂混合之前对这些溶剂中的至少一者实施鼓泡处理。也可以在将两种溶剂混合后对混合溶剂实施鼓泡处理。另外,还可以在制备清漆之后对清漆实施鼓泡处理。关于溶剂,在后文中叙述。

[0033] 本发明中,来自透明聚酰亚胺系高分子的酰亚胺基的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值B优选为与透明聚酰亚胺系高分子的酰亚胺基的数量相对应地存在的质子的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值。另外,来自透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值A优选为与透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的数量相对应地存在的质子的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值。

[0034] 上述来自末端氨基的 $^1\text{H}$ -NMR信号为来自末端氨基附近的质子的信号,可以适当选择化学位移不与其他质子重叠的信号。作为上述来自末端氨基的 $^1\text{H}$ -NMR信号,可以选择来自氨基自身的质子的 $^1\text{H}$ -NMR信号,但在因水分等的影响导致波形变化而使精度降低的情况下、或者与其他峰重合的情况下,优选选择末端氨基附近的质子。就上述与酰亚胺基的数量相对应地存在的质子的 $^1\text{H}$ -NMR信号而言,只要选择聚合物结构中、与酰亚胺骨架相关性强的质子的 $^1\text{H}$ -NMR峰即可。例如,可以在上述来自末端氨基的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值的测定中选择末端氨基附近的特定的部分结构A中的特定质子A,并将同样的部分结构中的、化学位移不同的质子B用于来自酰亚胺基的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值的测定。基于这些 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分强度之比,可以求出来自该透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值A与来自酰亚胺基的 $^1\text{H}$ -NMR信号的积分值B之比(积分比A/B)。需要说明的是,在该情况下,以质子A的数量与氨基的数量相当、质子B的数量与酰亚胺基的数量相当的方式选择各质子。作为上述部分结构A,可举出聚合物中的来自二胺的结构。

[0035] [2.按聚苯乙烯换算的分子量]

[0036] 透明聚酰亚胺系高分子的按聚苯乙烯换算的分子量(按聚苯乙烯换算的重均分子量)优选为25万以上且50万以下,更优选为27万以上且45万以下,进一步优选为30万以上且45万以下。按聚苯乙烯换算的分子量为50万以下时,能够提高用于制作光学膜的清漆的加工性。按聚苯乙烯换算的分子量为25万以上时,能够提高光学膜的耐折性。

[0037] 因此,按聚苯乙烯换算的分子量为25万以上且50万以下时,能够提高光学膜的耐折性,并且能够提高清漆的加工性。

[0038] 关于透明聚酰亚胺系高分子的按聚苯乙烯换算的分子量的测定方法,使用凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定。测定方法在实施例中详细说明。

[0039] 作为调节按聚苯乙烯换算的分子量,例如,可举出调节透明聚酰亚胺系高分子的聚合度这样的手段。作为调节该聚合度的手段,例如,可举出聚合条件(更具体而言,聚合时间、聚合温度、催化剂的使用、溶剂的种类、及单体的浓度等)。

[0040] [3.厚度]

[0041] 光学膜的厚度优选为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $90\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $85\mu\text{m}$ 以下。厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上时,从将光学膜制成设备时的内部保护的

观点考虑是有利的,厚度为100 $\mu\text{m}$ 以下时,从耐折性、成本、透明性等观点考虑是有利的。

[0042] [4.透过率]

[0043] 光学膜的全光线透过率优选为85%以上,更优选为88%以上,进一步优选为90%以上。

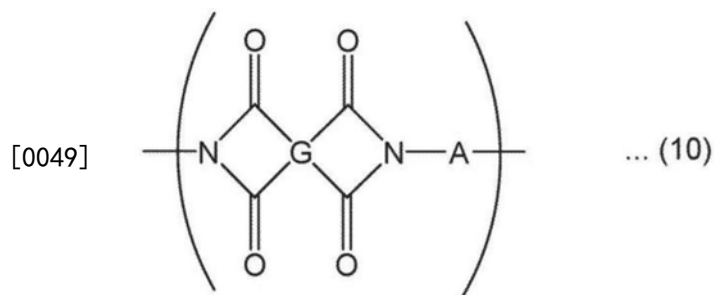
[0044] [5.透明聚酰亚胺系高分子]

[0045] (通过聚合及酰亚胺化得到的透明聚酰亚胺系高分子)

[0046] 作为透明聚酰亚胺系高分子,例如可举出聚酰亚胺,总括地包含聚酰亚胺及其衍生物。本说明书中,所谓聚酰亚胺,是指含有包含酰亚胺基的重复结构单元的聚合物。

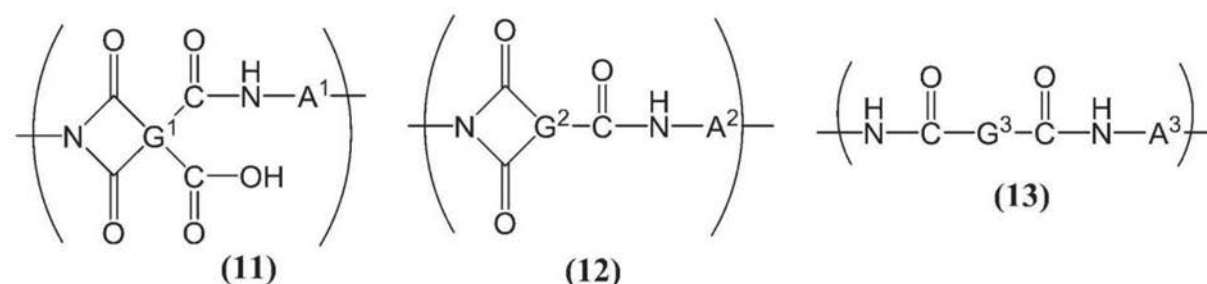
[0047] 从透明聚酰亚胺系高分子膜的透明性的观点考虑,透明聚酰亚胺系高分子优选主要包含式(10)表示的重复单元。相对于透明聚酰亚胺系高分子的全部重复单元的总量而言,式(10)表示的重复单元的比率优选为40摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,进一步更优选为90摩尔%以上,尤其优选为98摩尔%以上。式(10)表示的重复单元可以为100摩尔%。另外,式(10)中,G为四价有机基团,A为二价有机基团。

[0048] 透明聚酰亚胺系高分子可以包含G及/或A不同的、两种以上的式(10)表示的重复单元。

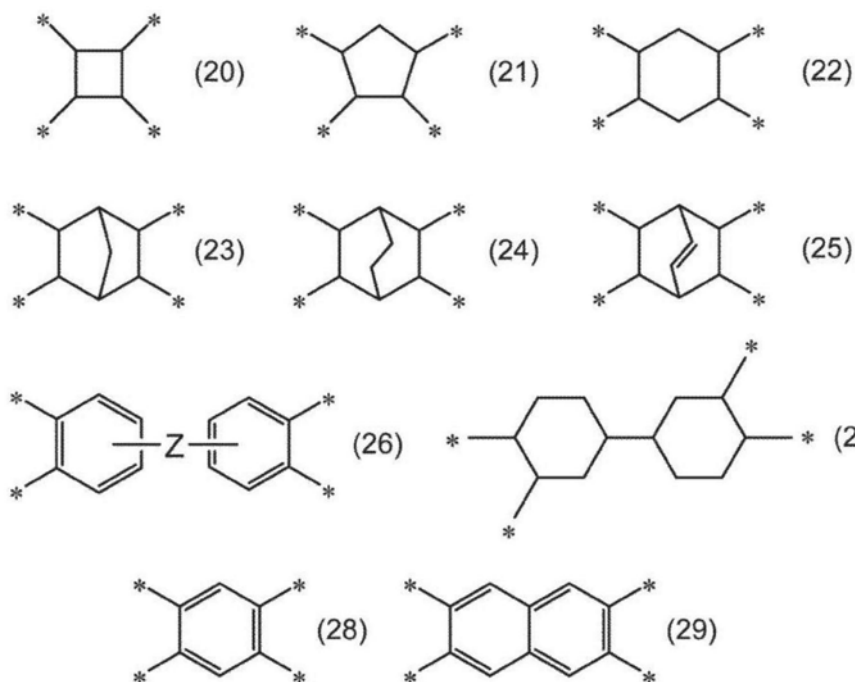


[0050] 透明聚酰亚胺系高分子可以在不损害得到的透明聚酰亚胺系高分子膜的各种物性的范围内进一步包含式(11)、式(12)及式(13)表示的重复单元中的任意一种以上。

[0051]



[0052] 式(10)及式(11)中,G及G<sup>1</sup>表示四价有机基团,优选表示可以被烷基或经氟取代的烷基所取代的有机基团。作为G及G<sup>1</sup>,例如,可举出式(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、以及四价的碳原子数6以下的链式烷基。式(20)~式(29)中的\*表示连接键,式(26)中的Z表示单键、-O-、-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>-、-Ar-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-Ar-O-、-Ar-O-Ar-、-Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-、-Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar-或-Ar-SO<sub>2</sub>-Ar-。Ar表示可以被氟原子取代的碳原子数6~20的亚芳基(更具体而言,亚苯基等)。从抑制得到的膜的黄色指数的观点考虑,G及G<sup>1</sup>优选表示由式(20)~式(27)表示的基团。



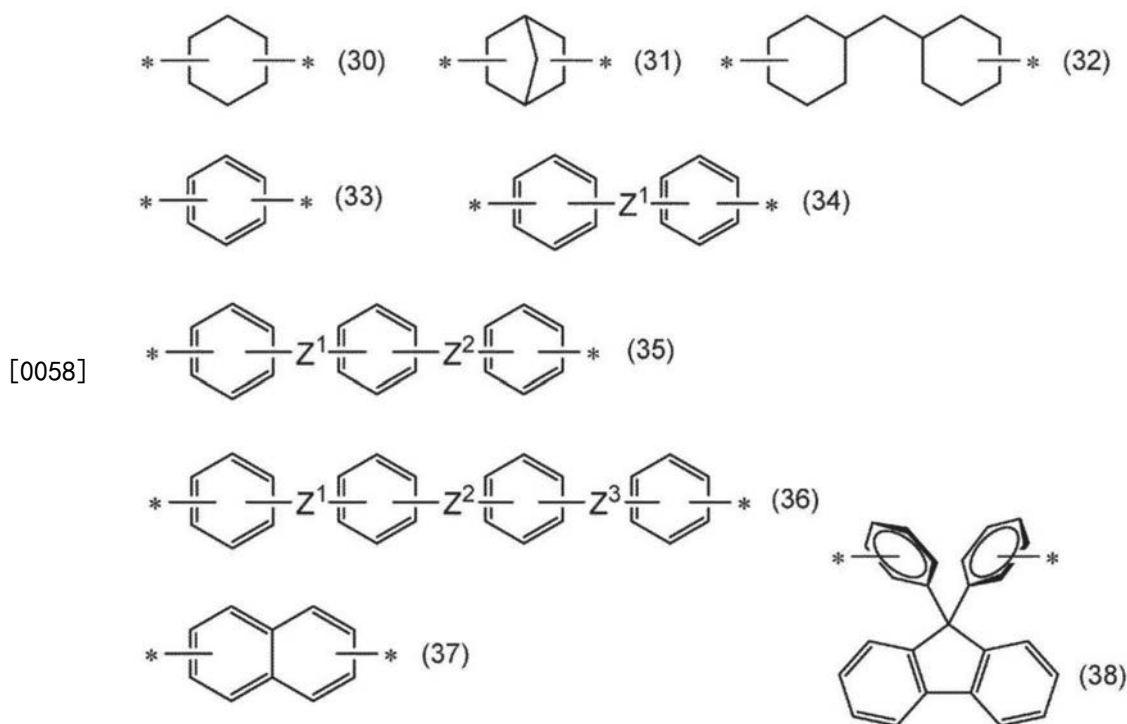
[0053]

[0054] 式(12)中, $G^2$ 表示三价有机基团,优选表示可以被烃基或经氟取代的烃基所取代的有机基团。作为 $G^2$ 表示的三价有机基团,例如,可举出由式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)及式(29)表示的基团的连接键中的任意一个被替换为氢原子而成的基团、以及三价的碳原子数6以下的链式烃基。

[0055] 式(13)中, $G^3$ 表示二价有机基团,优选表示可以被烃基或经氟取代的烃基所取代的有机基团。作为 $G^3$ 表示的二价有机基团,例如,可举出由式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)、式(26)、式(27)、式(28)及式(29)表示的基团的连接键中不相邻的两个分别被替换为氢原子而成的基团、以及碳原子数6以下的二价链式烃基。

[0056] 式(10)~式(13)中, $A$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 及 $A^3$ 均表示二价有机基团,优选表示可以被烃基或经氟取代的烃基所取代的有机基团。作为 $A$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、及 $A^3$ ,例如,可举出式(30)、式(31)、式(32)、式(33)、式(34)、式(35)、式(36)、式(37)及式(38)表示的基团;这些基团被甲基、氟基、氯基、或三氟甲基取代而成的基团;以及碳原子数6以下的链式烃基。

[0057] 式(30)~式(38)中的\*表示连接键,式(34)~式(36)中的 $Z^1$ 、 $Z^2$ 及 $Z^3$ 各自独立地表示单键、-O-、-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-。1个例子是: $Z^1$ 及 $Z^3$ 为-O-,并且, $Z^2$ 表示-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-或-SO<sub>2</sub>-。 $Z^1$ 与 $Z^2$ 、及 $Z^2$ 与 $Z^3$ 各自优选相对于各环为间位或对位。



[0059] 式(10)及式(11)表示的重复单元通常衍生自二胺及四羧酸化合物。式(12)表示的重复单元通常衍生自二胺及三羧酸化合物。式(13)表示的重复单元通常衍生自二胺及二羧酸化合物。这些羧酸化合物(四羧酸化合物、三羧酸化合物、及二羧酸化合物)可以为羧酸化合物类似物(更具体而言,羧酸酐及烷酰基卤等)。

[0060] 透明聚酰亚胺系高分子优选具有氟基。透明聚酰亚胺系高分子优选包含来自2,2'-双(三氟甲基)联苯胺衍生物的重复单元。需要说明的是,本说明书中,2,2'-双(三氟甲基)联苯胺衍生物也包括2,2'-双(三氟甲基)联苯胺。

[0061] (四羧酸化合物)

[0062] 作为四羧酸化合物,例如,可举出芳香族四羧酸二酐这样的芳香族四羧酸化合物、及脂肪族四羧酸二酐这样的脂肪族四羧酸化合物。这些四羧酸化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。对于四羧酸化合物而言,除了四羧酸二酐以外,还可以为四羧酸酰氯化物这样的四羧酸化合物类似物。

[0063] 作为芳香族四羧酸二酐,例如,可举出非稠合多环式芳香族四羧酸二酐、单环式芳香族四羧酸二酐、及稠合多环式芳香族四羧酸二酐。

[0064] 作为非稠合多环式芳香族四羧酸二酐,例如,可举出4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、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'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(以下,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)二邻苯二甲酸二酐及4,4'-(间苯二氧基)二邻苯二甲酸二酐。



[0065] 另外,作为稠合多环式芳香族四羧酸二酐,例如,可举出2,3,6,7-萘四甲酸二酐。

[0066] 作为芳香族四羧酸二酐,优选可举出4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、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'-(六氟异亚丙基)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。这些芳香族四羧酸二酐可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0067] 作为脂肪族四羧酸二酐,例如,可举出环式或非环式脂肪族四羧酸二酐。本说明书中,所谓环式脂肪族四羧酸二酐,是指具有脂环式烃结构的四羧酸二酐。作为环式脂肪族四羧酸二酐,例如,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、及1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐这样的环烷烃四羧酸二酐、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'-四甲酸二酐以及它们的位置异构体。这些环式脂肪族四羧酸二酐可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。作为非环式脂肪族四羧酸二酐,例如,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。这些非环式脂肪族四羧酸二酐可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0068] 从进一步提高透明聚酰亚胺系高分子膜的透明性的观点考虑,四羧酸化合物优选为脂环式四羧酸二酐或非稠合多环式芳香族四羧酸二酐,更优选为3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(6FDA)。这些优选的四羧酸化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0069] (三羧酸化合物及二羧酸化合物)

[0070] 原料单体可以进一步包含三羧酸化合物及/或二羧酸化合物。

[0071] 作为三羧酸化合物,例如,可举出芳香族三羧酸、脂肪族三羧酸、以及作为它们的类似物的酰氯化合物及酸酐。这些三羧酸化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。作为三羧酸化合物,例如,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通过单键、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或亚苯基连接而成的化合物。

[0072] 作为二羧酸化合物,例如,可举出芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸、以及作为它们的类似物的酰氯化合物及酸酐等。这些二羧酸化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。作为二羧酸化合物,例如,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两个苯甲酸通过-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或亚苯基连接而成的化合物。

[0073] 相对于四羧酸化合物、三羧酸化合物、及二羧酸化合物的总量而言,四羧酸化合物的比例优选为40摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,尤其优选为98摩尔%以上。

[0074] (二胺)

[0075] 作为二胺,例如,可举出脂肪族二胺、芳香族二胺、或它们的混合物。需要说明的是,本说明书中,所谓“芳香族二胺”,表示氨基直接键合于芳香环的二胺,也可以在其一部分结构中包含脂肪族基团或其他取代基。芳香环可以为单环,也可以为稠环。作为芳香环,例如,可举出苯环、萘环、蒽环、及茚环,但并不限于此。芳香环中,优选苯环。另外,本说明书中,所谓“脂肪族二胺”,是指氨基直接键合于脂肪族基团的二胺,也可以在其一部分结构中包含芳香环、其他取代基。

[0076] 作为脂肪族二胺,例如,可举出六亚甲基二胺这样的非环式脂肪族二胺、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这样的环式脂肪族二胺。这些脂肪族二胺可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0077] 作为芳香族二胺,例如,可举出对苯二胺、间苯二胺、2,4-甲苯二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、及1,5-二氨基萘、及2,6-二氨基萘这样的具有一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、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、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(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、9,9-双(4-氨基-3-氟苯基)茚、及它们的衍生物这样的具有两个以上芳香环的芳香族二胺。这些芳香族二胺可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0078] 二胺也可以具有氟系取代基。作为氟系取代基,例如为三氟甲基这样的碳原子数1~5的全氟烷基、及氟基。

[0079] 上述二胺中,从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一种以上。进一步优选使用选自2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)衍生物、及4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯组成的组中的一种以上。

[0080] 二胺优选为具有联苯结构及氟系取代基的二胺。作为具有联苯结构及氟系取代基的二胺,例如,可举出2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)衍生物。

[0081] 就原料单体中的二胺与四羧酸化合物等羧酸化合物的摩尔比而言,可以在相对于二胺1.00摩尔而言四羧酸优选为0.9摩尔以上且1.1摩尔以下的范围内进行适当调节。为了呈现出高耐折性,得到的透明聚酰亚胺系高分子优选为高分子量,因此,相对于二胺1.00摩尔而言,四羧酸更优选为0.98摩尔以上且1.02摩尔以下,进一步优选为0.99摩尔以上且1.01摩尔以下。

[0082] 另外,从抑制得到的透明聚酰亚胺系高分子膜的黄色指数的观点考虑,氨基在得到的高分子末端中所占的比例优选低,相对于二胺1.00摩尔而言,四羧酸化合物等羧酸化合物优选为1.00摩尔以上。

[0083] 可以调节二胺及羧酸化合物(例如,四羧酸化合物)分子中的氟数目,从而使所得到的透明聚酰亚胺系高分子中的氟量以透明聚酰亚胺系高分子的质量为基准为1质量%以

上、5质量%以上、10质量%以上、20质量%以上。由于有氟的比例越高则原料费用越高的倾向,因此氟量的上限优选为40质量%以下。氟系取代基可以存在于二胺或羧酸化合物中的任一者中,也可以存在于两者中。存在通过包含氟系取代基而使YI值尤其降低的情况。

[0084] [6.光学膜的制造方法]

[0085] 本发明的光学膜的制造方法具有将包含透明聚酰亚胺系高分子的清漆流延成膜的工序,其中,来自该透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自该透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比(积分比A/B)为0.0001以上且0.001以下。对将包含透明聚酰亚胺系高分子的清漆进行流延成膜的工序的一例进行说明。将清漆流延于基材上而形成涂膜,利用减压、干燥、及加热这样的手段,从涂膜中除去溶剂,并将涂膜从基材剥离。由此,得到透明聚酰亚胺系高分子膜。

[0086] 流延可以利用卷对卷、分批(batch)方式在树脂基材、不锈钢带、或玻璃基材上进行。作为树脂基材,例如,可举出PET、PEN、聚酰亚胺、及聚酰胺酰亚胺。这些树脂基材中,从与膜的密合性及成本的观点考虑,优选PET。

[0087] 就由上述的制造方法得到的清漆而言,即使不经纯化工序而进行膜化,也能够得到透明性高的透明聚酰亚胺系高分子膜。因此,能够不经历在通过析出等从清漆中取出透明聚酰亚胺系高分子之后再次溶解于溶剂中的纯化工序而进行膜化。由此,成为在成本方面有利的工艺。

[0088] 本发明的光学膜的制造方法中,可以使涂膜从干燥机(其使经加热的气体与涂膜的表面接触)通过等,使一定量的有机溶剂挥发,将涂膜作为自支承性膜从支承体剥离从而得到。实施温度可根据使用的基材进行调节,在使用树脂基材的情况下,通常于它们的玻璃化转变温度以下进行。通常加热至50~300℃的适当温度即可,加热温度可以按多阶段调节或者赋予温度梯度。适当地在非活性气氛或减压的条件下进行也是优选的。

[0089] 另外,可根据需要而进一步于80~300℃对所剥离的透明聚酰亚胺系高分子膜进行加热。

[0090] 清漆包含透明聚酰亚胺系高分子和溶剂。

[0091] [溶剂]

[0092] 溶剂优选不仅具备作为清漆组成的基本特性、而且还具有长期的高透明性。前者为下述特性:使透明聚酰亚胺系高分子溶解或分散,并且使清漆的粘度为适于涂布的粘度。后者例如为下述特性:溶剂分子不易与氧反应或者即使与氧反应也不易生成反应活性高的过氧化物的特性;及不易溶解有氧的特性。

[0093] 从满足这样的特性的观点考虑,作为溶剂,例如,可举出非质子性极性溶剂(更具体而言,N,N-二甲基乙酰胺(以下,有时记载为DMAc)、及二甲基亚砜等)、酮(更具体而言,环戊酮(以下,有时记载为CP)等)、及作为酯系溶剂的羧酸酯(更具体而言,乙酸酯、及环状羧酸酯等)。作为乙酸酯,例如,可举出乙酸丁酯、乙酸戊酯、及乙酸异戊酯。作为环状羧酸酯,例如,可举出γ-丁内酯(以下,有时记载为GBL)。这些溶剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0094] 这些溶剂中,从进一步提高两种特性的观点考虑,优选为选自由GBL、DMAc、乙酸丁酯、乙酸戊酯、CP及乙酸异戊酯组成的组中的至少一种溶剂,另外,更优选为选自上述溶剂中的至少两种以上的酯。作为上述至少一种溶剂,例如,可举出DMAc与GBL、及CP与GBL的组

合。作为上述至少两种以上的酯的组合,例如可举出GBL与DMAc、GBL与乙酸丁酯、GBL与乙酸戊酯、GBL与乙酸异戊酯、DMAc与乙酸丁酯、DMAc与乙酸戊酯、DMAc与乙酸异戊酯、乙酸丁酯与乙酸戊酯、乙酸丁酯与乙酸异戊酯、乙酸戊酯与乙酸异戊酯、GBL与DMAc与乙酸丁酯、GBL与DMAc与乙酸戊酯、GBL与DMAc与乙酸异戊酯、GBL与乙酸丁酯与乙酸戊酯、GBL与乙酸丁酯与乙酸异戊酯、GBL与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、DMAc与乙酸丁酯与乙酸戊酯、DMAc与乙酸丁酯与乙酸异戊酯、DMAc与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、GBL与DMAc与乙酸丁酯与乙酸戊酯、GBL与DMAc与乙酸丁酯与乙酸异戊酯、GBL与DMAc与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、GBL与乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、DMAc与乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、GBL与DMAc与乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、及GBL与DMAc与乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯的组合,优选可举出GBL与乙酸丁酯、GBL与乙酸戊酯、GBL与乙酸异戊酯、乙酸丁酯与乙酸戊酯、乙酸丁酯与乙酸异戊酯、乙酸戊酯与乙酸异戊酯、GBL与乙酸丁酯与乙酸戊酯、GBL与乙酸丁酯与乙酸异戊酯、GBL与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、及GBL与乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯的组合,更优选可举出GBL与乙酸丁酯、GBL与乙酸戊酯、GBL与乙酸异戊酯、GBL与乙酸丁酯与乙酸戊酯、GBL与乙酸丁酯与乙酸异戊酯、GBL与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯、及GBL与乙酸丁酯与乙酸戊酯与乙酸异戊酯的组合。

[0095] 为包含两种溶剂的混合溶剂的情况下,其混合比(质量比)优选为1:9~9:1,更优选为2:8~8:2。为包含三种溶剂的混合溶剂的情况下,其混合比(质量比)优选为1~8:1~8:1~8,更优选为2~7:2~7:2~7。

[0096] 包含两种以上溶剂的情况下,两种以上溶剂中的一种溶剂的含有率通常为10质量%以上,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,通常为90质量%以下,优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0097] [添加剂]

[0098] 清漆可以在不损害透明性的范围内进一步包含添加剂。作为添加剂,例如,可举出无机粒子、紫外线吸收剂、抗氧化剂、脱模剂、稳定剂、着色剂、阻燃剂、润滑剂、增稠剂、及流平剂。

[0099] [7.清漆的制造方法]

[0100] 清漆的制造方法例如包括下述工序:聚合工序,在溶剂A中将透明聚酰亚胺系高分子的原料单体聚合而得到透明聚酰亚胺系高分子前体;酰亚胺化工序,在减压气氛下,在包含叔胺的溶剂A中,将该透明聚酰亚胺系高分子前体酰亚胺化,得到透明聚酰亚胺系高分子溶液;和稀释工序,用溶剂B将该透明聚酰亚胺系高分子溶液稀释,制备清漆。清漆的制造工序可以进一步包括将清漆从反应容器中取出的清漆取出工序。

[0101] (聚合工序)

[0102] 在聚合工序中,在溶剂A中将透明聚酰亚胺系高分子的原料单体聚合而得到透明聚酰亚胺系高分子前体。溶剂A可举出上述溶剂。原料单体在包含原料单体及溶剂A的全部液体中所占的量可以为10~60质量%。原料单体的量多时,有聚合速度提高的倾向,能够提高分子量。另外,有下述倾向:能够缩短聚合时间,抑制透明聚酰亚胺系高分子的着色。原料单体的量过多时,有聚合物或包含聚合物的溶液的粘度变高的倾向,因此存在下述情况:难以搅拌,或者聚合物附着于反应容器、搅拌桨等而使收率降低。需要说明的是,溶剂A可举出

上述溶剂。

[0103] 原料单体的各成分、及溶剂A的混合顺序没有特别限定,可以将它们全部同时地混合,也可以分开地混合,优选在将二胺的至少一部分与溶剂混合后加入羧酸化合物。二胺及羧酸化合物可以分次加入,也可以按每种化合物分别阶段性地加入。

[0104] 通过对反应物料中的原料单体良好地进行搅拌,从而可促进原料单体的聚合,形成透明聚酰亚胺系高分子前体。可根据需要将反应物料加热至40~90℃左右。也可以与原料单体的聚合工序的进行同时并行地使后述的酰亚胺化工序进行。在该情况下,可以根据后述的酰亚胺化的条件将反应物料进一步加热至高温。

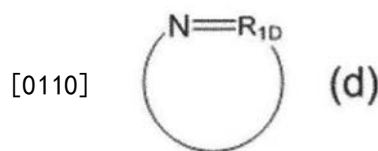
[0105] 聚合的反应时间例如可以为24小时以下,也可以为1小时以下,可以为1~24小时。

[0106] 在透明聚酰亚胺系高分子前体的聚合工序中,反应物料可以包含叔胺。在该情况下,叔胺可以在将二胺与溶剂A混合之前加入、也可以在混合后加入,还可以在将二胺、溶剂与羧酸化合物混合后加入。另外,还可以在预先由使用的溶剂的一部分进行稀释后加入至反应物料。

[0107] [叔胺]

[0108] 叔胺可以在聚合工序中的溶剂A中作为原料单体的聚合催化剂发挥功能,或者在酰亚胺化工序中的溶剂A中作为透明聚酰亚胺系高分子前体的酰亚胺化催化剂发挥功能。

[0109] 作为叔胺的例子,可举出式(d)表示的叔胺(以下,有时记载为叔胺D)。



[0111] 式(d)中, $R_{1D}$ 为碳原子数8~15的三价脂肪族烃基。

[0112] 作为叔胺D,例如,可举出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。

[0113] 叔胺的沸点优选为120℃以上,更优选为140℃以上,进一步优选为170℃以上,尤其优选为200℃以上。叔胺的沸点的上限没有特别规定,通常为350℃以下。若叔胺的沸点在上述的范围内,则在减压下将水分馏去时,有抑制被除去至体系外的催化剂量的倾向,因此优选。

[0114] (酰亚胺化工序)

[0115] 接下来,在酰亚胺化工序中,于减压气氛下,在包含叔胺的溶剂A中,将上述透明聚酰亚胺系高分子前体酰亚胺化,得到透明聚酰亚胺系高分子溶液。更具体而言,于减压气氛下,对包含叔胺的反应物料进行加热,由此促进透明聚酰亚胺系高分子前体的酰亚胺化,在生成聚酰亚胺的同时将作为副产物生成的水等馏去。优选在进行了上述聚合的反应容器内将溶剂A中的透明聚酰亚胺系高分子前体酰亚胺化。叔胺可以在上述那样将原料单体聚合而生成透明聚酰亚胺系高分子前体的聚合工序中或者聚合工序前加入,也可以在生成透明聚酰亚胺系高分子前体的工序后加入。

[0116] 可以同时进行透明聚酰亚胺系高分子前体的生成反应和酰亚胺化反应。在该情况下,有时酰胺基的键被酰亚胺化反应中生成的水所切断,得到的透明聚酰亚胺系高分子的

分子量降低。从包含这样的透明聚酰亚胺系高分子的清漆得到的膜的耐折性有时降低。通过在酰亚胺化工序时进行减压而快速除去反应溶液中的水,从而能够抑制酰胺基的切断反应,提高得到的透明聚酰亚胺系高分子的分子量。因此,尤其是在同时进行透明聚酰亚胺系高分子前体的生成反应和酰亚胺化反应的情况下,通过在减压气氛下进行酰亚胺化工序,从而具有下述倾向:即使不经纯化工序而从包含透明聚酰亚胺系高分子的清漆直接制造膜,也能够对膜赋予高耐折性。

[0117] 从提高耐折性的观点考虑,反应物料中,相对于100质量份的原料单体而言的叔胺的添加量优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.2质量份以上。另一方面,从抑制膜的着色的目的出发,催化剂的添加量优选少。叔胺的添加量优选为2质量份以下,更优选为1质量份以下,进一步优选为0.7质量份以下,更进一步优选为0.5质量份以下,尤其优选为0.3质量份以下。

[0118] 酰亚胺化工序的温度优选为100℃以上且250℃以下,更优选为150℃以上且210℃以下。

[0119] 酰亚胺化工序的压力优选为730mmHg以下,更优选为700mmHg以下,进一步优选为675mmHg以下。酰亚胺化工序的压力例如可以为350mmHg以上,也可以为500mmHg以上。根据酰亚胺化工序的温度下的溶剂的蒸气压,为了提高反应的稳定性,有时也优选在压力为400mmHg以上的条件下进行。基于相同的理由,有时也更优选在600mmHg以上进行。

[0120] 将酰亚胺化工序的压力设定为酰亚胺化工序的溶剂的饱和蒸气压附近时,具有容易抑制YI的倾向。优选为与饱和蒸气压相差50mmHg以内的压力。

[0121] 加热时间例如通常为1~24小时,优选为1~12小时,更优选为2~9小时,进一步优选为2~8小时,更进一步优选为2~6小时,尤其优选为2~5小时。优选在加热中进行搅拌。

[0122] 反应时间变长时,分子量变高,但有树脂的黄色感容易增强的倾向。另一方面,反应时间短时,分子量容易降低,有黄色感变弱的倾向。

[0123] 从抑制透明聚酰亚胺系高分子膜的透明性降低的观点考虑,酰亚胺化工序优选在减压气氛下实施。认为酰亚胺化工序在减压气氛下实施时,反应容器内的与包含溶剂A的液相接触的气相中的氧浓度低,因此氧向溶剂A中的溶入减少,透明聚酰亚胺系高分子溶液中的过氧化物浓度降低。制造方法中,只要以反应容器的气相中的氧浓度低的状态实施通过减压气氛下加热反应物料进行的酰亚胺化工序即可,也可以在减压气氛下的加热之前、从投入原料单体等时起使该氧浓度低。氧浓度优选为0.02%以下,更优选为0.01%以下。若高温加热时氧浓度高,则尤其会成为着色的原因,因此在例如反应溶液的温度为130℃以上时,优选使氧浓度为0.02%以下。在前体的合成及前体的酰亚胺化中,实质上不产生氧,因此,通过例如在投入原料前用氮气对反应容器内进行置换等而使气相的氧浓度降低,能够降低酰亚胺化工序中的气相的氧浓度。酰亚胺化工序的氧浓度例如可以通过在对反应容器内部进行减压时从反应容器除去的气体中的氧浓度的分析来进行把握。减压中的氧浓度的测定困难的情况下,可以对减压前后的气相进行取样来测定氧浓度。出于与减压气氛下同样地降低氧浓度的目的,可以代替减压气氛下而在非活性气体气氛下实施酰亚胺化工序。

[0124] 加热后恢复至大气压,并进行冷却,由此可得到透明聚酰亚胺系高分子溶液。

[0125] (稀释工序)

[0126] 接下来,在稀释工序中,用溶剂B将透明聚酰亚胺系高分子溶液稀释而制备清漆。

更具体而言,向得到的透明聚酰亚胺系高分子溶液中进一步加入溶剂B,调节透明聚酰亚胺系高分子的浓度,得到清漆。清漆中的合适的固态成分浓度为10~25质量%。

[0127] 需要说明的是,在从清漆制作膜的情况下,使用包含30质量%以上(相对于清漆中的固态成分的总量而言)的透明聚酰亚胺系高分子的清漆时,能够容易地得到后述的、主成分之一为透明聚酰亚胺系高分子的透明聚酰亚胺系高分子膜。以清漆的总质量为基准,透明聚酰亚胺系高分子的浓度优选为10质量%以上,更优选为13质量%以上。

[0128] 稀释可以在反应容器内进行,也可以针对从反应容器回收后的溶液进行。

[0129] 在反应容器内,针对酰亚胺化后的透明聚酰亚胺系高分子溶液追加溶剂B而使反应容器内的透明聚酰亚胺系高分子的浓度稀释时,能够减少在后续取出工序中残留于反应容器中的高分子的量,实现高分子收率的提高。另外,残留于反应容器中的高分子的量减少时,在使用该反应容器的之后的聚合及酰亚胺化的重复工序中,得到的透明聚酰亚胺系高分子的着色(例如黄色)被改善。

[0130] 稀释用的溶剂B可举出上述溶剂。溶剂B与溶剂A可以彼此为相同种类,也可以彼此为不同种类。通过适当选择对聚酰亚胺系树脂溶解性高的溶剂作为稀释用的溶剂B,从而透明聚酰亚胺系高分子从反应容器的回收率提高。

[0131] 也可以使用不同种类的多种溶剂B进行多次反应容器内的稀释。

[0132] (清漆取出工序)

[0133] 接着,在清漆取出工序中,将清漆从反应容器中取出。取出的清漆可用于后述的膜形成工序中。

[0134] 为了制造来自透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值A与来自该透明聚酰亚胺系高分子的链中的酰亚胺基的<sup>1</sup>H-NMR信号的积分值B之比(积分比A/B)为0.0001以上且0.001以下的光学膜,必须对流延成膜时的清漆中的透明聚酰亚胺系高分子的积分比A/B以成为0.0001以上且0.001以下的方式进行管理。

[0135] 积分比A/B可以通过透明聚酰亚胺系高分子的分子量、聚合单体的比率、加料顺序等进行控制。分子量高时,有积分比A/B变小的倾向,分子量低时,有积分比A/B变大的倾向。

[0136] 积分比A/B有时因以溶液状态(例如,聚酰亚胺系清漆)长期保存透明聚酰亚胺系高分子而减少。认为其原因在于:在保存中,透明聚酰亚胺系高分子的末端氨基因氧化等而发生变化。保存时间依赖于溶剂的种类、保存条件,优选为1年以内,更优选为6个月以内,进一步优选为1个月以内。保存温度优选不超过例如40℃。从抑制末端氨基的氧化的观点考虑,溶剂中的过氧化物的量优选少。从抑制过氧化物产生的观点考虑,作为溶剂,例如,可举出非质子性溶剂(更具体而言,DMAc及二甲基亚砜等)、酮(更具体而言,CP等)、作为酯系溶剂的羧酸酯(更具体而言,乙酸酯、及环状羧酸酯等),优选为环状羧酸酯(更具体而言,γ-丁内酯等)、乙酸酯(更具体而言,乙酸丁酯、及乙酸戊酯等)、N,N-二甲基乙酰胺、及它们的混合物,更优选为γ-丁内酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、N,N-二甲基乙酰胺、及它们的混合物。通过对稀释前的溶剂进行基于非活性气体的鼓泡,从而将溶剂中的溶解氧置换为非活性气体,能够抑制过氧化物的产生。通过用非活性气体将容器内填充而进行保存,也能够抑制末端氨基的氧化。

[0137] 上述的透明聚酰亚胺系高分子膜可用作光学膜,例如作为显示装置的前面板、尤其是柔性显示装置的前面板(窗膜(window film))是有用的。柔性显示装置具有例如柔性

功能层、和与柔性功能层叠合而作为前面板发挥功能的光学膜。即，柔性显示装置的前面板配置在柔性功能层之上的观看侧。该前面板具有保护柔性功能层的功能。

[0138] 作为显示装置，可举出电视、智能手机、手机、汽车导航系统、平板电脑、便携式游戏机、电子纸、指示器、公告牌、钟表、及智能手表等可穿戴设备等。作为柔性显示装置，可举出具有柔性特性的所有显示装置，其中优选可举出能够折弯的、可折叠显示装置、可卷绕显示装置。

[0139] [柔性显示装置]

[0140] 本发明也提供具备本发明的光学膜的柔性显示装置。本发明的光学膜在柔性显示装置中优选作为前面板使用，该前面板有时称为窗膜。该柔性显示装置包含柔性显示装置用层叠体和有机EL显示面板，相对于有机EL显示面板，柔性显示装置用层叠体被配置于观看侧，以可折弯的方式构成。柔性显示装置用层叠体可以含有窗膜、偏光板（优选为圆偏光板）、触摸传感器，它们的层叠顺序任意，但优选从观看侧起按窗膜、偏光板、触摸传感器的顺序、或者按窗膜、触摸传感器、偏光板的顺序进行层叠。偏光板存在于触摸传感器的观看侧时，触摸传感器的图案不易被辨识出，显示图像的视觉辨认性变得良好，因此优选。各部件可以使用粘接剂、粘合剂等进行层叠。另外，可以具备形成于上述窗膜、偏光板、触摸传感器中的任一层的至少一面上的遮光图案。

[0141] [偏光板]

[0142] 本发明的柔性显示装置可以进一步具备偏光板、优选圆偏光板。圆偏光板是通过在直线偏光板上层叠 $\lambda/4$ 相位差板从而具有仅使右旋或左旋圆偏振光成分透过的功能的功能层。例如可用于：将外部光转换为右旋圆偏振光，将被有机EL面板反射而成为左旋圆偏振光的外部光阻断，仅使有机EL的发光成分透过，由此抑制反射光的影响，从而使得容易观看图像。为了实现圆偏振光功能，直线偏光板的吸收轴与 $\lambda/4$ 相位差板的慢轴理论上必须为 $45^\circ$ ，但实际应用中为 $45 \pm 10^\circ$ 。直线偏光板与 $\lambda/4$ 相位差板不一定必须相邻地层叠，只要吸收轴与慢轴的关系满足前述的范围即可。优选在全波长下实现完全的圆偏振光，但实际应用中不一定必须如此，因此本发明中的圆偏光板也包括椭圆偏光板。也优选在直线偏光板的观看侧进一步层叠 $\lambda/4$ 相位差膜，使出射光成为圆偏振光，由此提高在佩戴偏光太阳镜的状态下的视觉辨认性。

[0143] 直线偏光板是具有下述功能的功能层：在透射轴方向上振动的光通过，但将与其垂直的振动成分的偏振光阻断。上述直线偏光板可以为单独的直线偏光片、或者具备直线偏光片及粘贴于其至少一面上的保护膜的结构。上述直线偏光板的厚度可以为 $200\mu\text{m}$ 以下，优选为 $0.5 \sim 100\mu\text{m}$ 。厚度在上述的范围内时，有柔软性不易降低的倾向。

[0144] 上述直线偏光片可以为通过对聚乙烯醇（PVA）系膜进行染色、拉伸而制造的膜型偏光片。通过使碘等二向色性色素吸附于经拉伸而取向的PVA系膜上、或者通过在吸附于PVA的状态下进行拉伸而使二向色性色素发生取向，可发挥偏光性能。在上述膜型偏光片的制造中，还可以具有溶胀、基于硼酸的交联、基于水溶液的洗涤、干燥等工序。拉伸、染色工序可以以PVA系膜单独进行，也可以在与聚对苯二甲酸乙二醇酯这样的其他膜层叠的状态下进行。使用的PVA系膜的厚度优选为 $10 \sim 100\mu\text{m}$ ，拉伸倍率优选为 $2 \sim 10$ 倍。

[0145] 此外，作为上述偏光片的另一例，可以为涂布液晶偏光组合物而形成的液晶涂布型偏光片。上述液晶偏光组合物可以包含液晶性化合物及二向色性色素化合物。上述液晶



性化合物只要具有呈现液晶状态的性质即可,尤其是在具有近晶相等高阶取向状态时能够发挥高的偏光性能,因此优选。另外,液晶性化合物具有聚合性官能团也是优选的。

[0146] 上述二向色性色素是与上述液晶化合物一同取向而显示二向色性的色素,并且二向色性色素自身可以具有液晶性,也可以具有聚合性官能团。液晶偏光组合物中的任一种化合物具有聚合性官能团。

[0147] 上述液晶偏光组合物可以还包含引发剂、溶剂、分散剂、流平剂、稳定剂、表面活性剂、交联剂、硅烷偶联剂等。

[0148] 上述液晶偏光层通过下述方式制造:将液晶偏光组合物涂布于取向膜上,形成液晶偏光层。

[0149] 与膜型偏光片相比,液晶偏光层能够形成薄的厚度。上述液晶偏光层的厚度可以优选为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ ,更优选为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0150] 上述取向膜例如可以通过下述方式制造:将取向膜形成组合物涂布于基材上,通过摩擦、偏振光照射等赋予取向性。上述取向膜形成组合物除包含取向剂以外还可以包含溶剂、交联剂、引发剂、分散剂、流平剂、硅烷偶联剂等。作为上述取向剂,例如可使用聚乙烯醇类、聚丙烯酸酯类、聚酰胺酸类、聚酰亚胺类。在应用光取向的情况下,优选使用包含肉桂酸酯基(cinnamate group)的取向剂。用作上述取向剂的高分子的重均分子量可以为 $10,000\sim 1,000,000$ 左右。从取向控制力的观点考虑,上述取向膜的厚度优选为 $5\sim 10,000\text{nm}$ ,更优选为 $10\sim 500\text{nm}$ 。就上述液晶偏光层而言,可以从基材剥离后进行转印而层叠,也可以直接层叠上述基材。上述基材还优选发挥作为保护膜、相位差板、窗的透明基材的作用。

[0151] 作为上述保护膜,只要是透明的高分子膜即可,可以使用上述透明基材中使用的材料、添加剂。优选为纤维素系膜、烯烃系膜、丙烯酸系膜、聚酯系膜。可以为涂布环氧树脂等阳离子固化组合物、丙烯酸酯等自由基固化组合物并固化而得到的涂覆型保护膜。可以根据需要包含增塑剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂、着色剂(颜料、染料之类)、荧光增白剂、分散剂、热稳定剂、光稳定剂、抗静电剂、抗氧化剂、润滑剂、溶剂等。上述保护膜的厚度可以为 $200\mu\text{m}$ 以下,优选为 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。上述保护膜的厚度在上述的范围内时,保护膜的柔软性不易降低。保护膜也可以兼具窗的透明基材的作用。

[0152] 上述 $\lambda/4$ 相位差板为在与入射光的行进方向正交的方向(膜的面内方向)上赋予 $\lambda/4$ 的相位差的膜。上述 $\lambda/4$ 相位差板可以为通过将纤维素系膜、烯烃系膜、聚碳酸酯系膜等高分子膜进行拉伸而制造的拉伸型相位差板。可以根据需要包含相位差调节剂、增塑剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂、着色剂(颜料、染料之类)、荧光增白剂、分散剂、热稳定剂、光稳定剂、抗静电剂、抗氧化剂、润滑剂、溶剂等。上述拉伸型相位差板的厚度可以为 $200\mu\text{m}$ 以下,优选为 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。厚度在上述的范围内时,具有膜的柔软性不易降低的倾向。

[0153] 此外,作为上述 $\lambda/4$ 相位差板的另一例,可以为涂布液晶组合物而形成的液晶涂布型相位差板。上述液晶组合物包含具有下述性质的液晶性化合物:显示向列型、胆甾型、近晶型等的液晶状态。液晶组合物中的包括液晶性化合物在内的任一种化合物具有聚合性官能团。上述液晶涂布型相位差板可以还包含引发剂、溶剂、分散剂、流平剂、稳定剂、表面活性剂、交联剂、硅烷偶联剂等。上述液晶涂布型相位差板可以通过下述方式制造:与上述液晶偏光层中的记载同样地,将液晶组合物涂布于取向膜上并固化,形成液晶相位差层。与拉伸型相位差板相比,液晶涂布型相位差板能够形成薄的厚度。上述液晶偏光层的厚度通常

可以为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ ,优选为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。就上述液晶涂布型相位差板而言,可以从基材剥离后进行转印而层叠,也可以直接层叠上述基材。上述基材还优选发挥作为保护膜、相位差板、窗的透明基材的作用。

[0154] 通常而言,以下材料较多:波长越短,双折射越大;波长越长,显示越小的双折射。在该情况下,由于无法在全部可见光区域实现 $\lambda/4$ 的相位差,因此大多以下述方式进行设计:在可见度高的 $560\text{nm}$ 附近成为 $\lambda/4$ ,面内相位差成为 $100\sim 180\text{nm}$ (优选 $130\sim 150\text{nm}$ )。利用了具有与通常相反的双折射率波长分散特性的材料的逆分散 $\lambda/4$ 相位差板时,能够使视觉辨认性良好,因此优选。作为这样的材料,在拉伸型相位差板的情况下,也优选使用日本特开2007-232873号公报中记载的材料,在液晶涂布型相位差板的情况下,也优选使用日本特开2010-30979号公报中记载的材料。

[0155] 另外,作为其他方法,还已知通过与 $\lambda/2$ 相位差板组合而得到宽带域 $\lambda/4$ 相位差板的技术(日本特开平10-90521号公报)。 $\lambda/2$ 相位差板也利用与 $\lambda/4$ 相位差板同样的材料方法进行制造。拉伸型相位差板与液晶涂布型相位差板的组合为任意,均使用液晶涂布型相位差板时能够使厚度变薄,因此优选。

[0156] 对于上述圆偏光板,为了提高倾斜方向的视觉辨认性,层叠正C板的方法也是已知的(日本特开2014-224837号公报)。正C板可以为液晶涂布型相位差板,也可以为拉伸型相位差板。厚度方向的相位差通常为 $-200\sim -20\text{nm}$ ,优选为 $-140\sim -40\text{nm}$ 。

[0157] [触摸传感器]

[0158] 本发明的柔性显示装置可以还具备触摸传感器。触摸传感器用作输入手段。作为触摸传感器,提出了电阻膜方式、表面弹性波方式、红外线方式、电磁感应方式、静电电容方式等各种方式,可以为任意方式。其中优选静电电容方式。静电电容方式的触摸传感器可分为活性区域、及位于上述活性区域的外轮廓部的非活性区域。活性区域是与显示面板上显示画面的区域(显示部)相对应的区域,是感应使用者的触摸的区域,非活性区域是与显示装置中不显示画面的区域(非显示部)相对应的区域。触摸传感器可包含:具有柔性特性的基板;形成于上述基板的活性区域的感应图案;和形成于上述基板的非活性区域、并且用于将上述感应图案介由焊盘(pad)部与外部驱动电路连接的各传感线。作为具有柔性特性的基板,可以使用与上述窗的透明基板同样的材料。就触摸传感器的基板而言,从抑制触摸传感器的裂纹的方面考虑,其韧性优选为 $2,000\text{MPa}\%$ 以上。更优选的韧性可以为 $2,000\sim 30,000\text{MPa}\%$ 。此处,韧性被定义为:在通过高分子材料的拉伸实验而得到的应力(MPa)-应变(%)曲线(Stress-strain curve)中,直至破坏点为止的曲线的下部面积。

[0159] 上述感应图案可以具备在第1方向上形成的第1图案及在第2方向上形成的第2图案。第1图案与第2图案配置于彼此不同的方向上。第1图案及第2图案形成于同一层中,为了感应触摸的地点,各图案必须电连接。第1图案为各单元图案介由接头而彼此连接的形态,但第2图案为各单元图案以岛形态彼此分离的结构,因此,为了将第2图案电连接,需要另外的桥接电极。感应图案可以使用公知的透明电极材料。例如,可举出氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锌(ZnO)、氧化铟锌锡(IZTO)、氧化铟镓锌(IGZO)、氧化镉锡(CTO)、PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene),聚(3,4-乙烯二氧噻吩))、碳纳米管(CNT)、石墨烯、金属线等,这些可以单独使用或混合两种以上而使用。可优选使用ITO。金属线中使用的金属没有特别限定,例如,可举出银、金、铝、铜、铁、镍、钛、硒、铬等。这些可以单独使用或混合

两种以上而使用。

[0160] 桥接电极可以在感应图案上部隔着绝缘层而形成于上述绝缘层上部,在基板上形成有桥接电极,可在其上形成绝缘层及感应图案。上述桥接电极可以由与感应图案相同的材料形成,也可以由钼、银、铝、铜、钽、金、铂、锌、锡、钛或它们中的两种以上的合金等金属形成。由于第1图案与第2图案必须为电绝缘,因此在感应图案与桥接电极之间形成绝缘层。绝缘层可以仅在第1图案的接头与桥接电极之间形成,也可以形成为覆盖感应图案的层的结构。在后者的情况下,桥接电极可以经由形成于绝缘层中的接触孔与第2图案连接。对于上述触摸传感器而言,作为用于适当地补偿形成有图案的图案区域与未形成图案的非图案区域之间的透过率之差(具体而言,为由这些区域中的折射率之差引起的透光率之差)的手段,可以在基板与电极之间还包含光学调节层,上述光学调节层可以包含无机绝缘物质或有机绝缘物质。就光学调节层而言,可以将包含光固化性有机粘结剂及溶剂的光固化组合物涂覆于基板上而形成。上述光固化组合物可以进一步包含无机粒子。通过上述无机粒子,能够使光学调节层的折射率上升。

[0161] 上述光固化性有机粘结剂可以包含例如丙烯酸酯系单体、苯乙烯系单体、羧酸系单体等各单体的共聚物。上述光固化性有机粘结剂可以为包含例如含环氧基的重复单元、丙烯酸酯重复单元、羧酸重复单元等彼此不同的各重复单元的共聚物。

[0162] 上述无机粒子可以包含例如氧化锆粒子、二氧化钛粒子、氧化铝粒子等。上述光固化组合物也可以进一步包含光聚合引发剂、聚合性单体、固化辅助剂等各添加剂。

[0163] [粘接层]

[0164] 形成上述柔性显示装置用层叠体的各层(窗、偏光板、触摸传感器)以及构成各层的膜部件(直线偏光板、 $\lambda/4$ 相位差板等)可以利用粘接剂而粘接。作为粘接剂,可以使用水系粘接剂、水系溶剂挥散型粘接剂、有机溶剂系粘接剂、无溶剂系粘接剂、固体粘接剂、溶剂挥散型粘接剂、湿气固化型粘接剂、加热固化型粘接剂、厌氧固化型粘接剂、活性能量射线固化型粘接剂、固化剂混合型粘接剂、热熔融型粘接剂、压敏型粘接剂(粘合剂)、再湿型粘接剂等通常使用的粘接剂。其中,优选使用水系溶剂挥散型粘接剂、活性能量射线固化型粘接剂、粘合剂。粘接层的厚度可以根据所要求的粘接力等进行适当调节,例如为 $0.01\sim 500\mu\text{m}$ ,优选为 $0.1\sim 300\mu\text{m}$ 。可以在上述柔性显示装置用层叠体中存在多个粘接层,粘接层各自的厚度及使用的粘接剂的种类可以相同也可以不同。

[0165] 作为上述水系溶剂挥散型粘接剂,可以将聚乙烯醇系聚合物、淀粉等水溶性聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯系乳液、苯乙烯-丁二烯系乳液等水分散状态的聚合物用作主剂聚合物。除了水、上述主剂聚合物以外,还可以配合交联剂、硅烷系化合物、离子性化合物、交联催化剂、抗氧化剂、染料、颜料、无机填料、有机溶剂等。在利用上述水系溶剂挥散型粘接剂进行粘接的情况下,可以通过将上述水系溶剂挥散型粘接剂注入被粘接层间并贴合被粘层、然后使其干燥,从而赋予粘接性。使用上述水系溶剂挥散型粘接剂时的粘接层的厚度通常可以为 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ ,优选为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 。在多个层的形成中使用上述水系溶剂挥散型粘接剂的情况下,各层的厚度及上述粘接剂的种类可以相同也可以不同。

[0166] 上述活性能量射线固化型粘接剂可以通过活性能量射线固化组合物的固化而形成,所述活性能量射线固化组合物包含能通过照射活性能量射线而形成粘接剂层的反应性材料。上述活性能量射线固化组合物可以含有与硬涂组合物同样的自由基聚合性化合物及

阳离子聚合性化合物中的至少一种聚合物。上述自由基聚合性化合物与硬涂组合物同样，可以使用与硬涂组合物同样的种类的化合物。作为粘接层中使用的自由基聚合性化合物，优选具有丙烯酰基的化合物。为了降低作为粘接剂组合物的粘度，也优选包含单官能化合物。

[0167] 上述阳离子聚合性化合物与硬涂组合物同样，可以使用与硬涂组合物同样的种类的化合物。作为活性能量射线固化组合物中使用的阳离子聚合性化合物，尤其优选环氧化合物。为了降低粘接剂组合物的粘度，也优选包含单官能化合物作为反应性稀释剂。

[0168] 活性能量射线组合物中可以进一步包含聚合引发剂。作为聚合引发剂，为自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、自由基及阳离子聚合引发剂等，可以适当选择而使用。这些聚合引发剂通过活性能量射线照射及加热中的至少一种而发生分解，产生自由基或阳离子，使自由基聚合和阳离子聚合进行。可以使用关于硬涂组合物的记载中的、能够通过活性能量射线照射而引发自由基聚合或阳离子聚合中的至少任一者的引发剂。

[0169] 上述活性能量射线固化组合物可以进一步包含离子捕获剂、抗氧化剂、链转移剂、密合赋予剂、热塑性树脂、填充剂、流动粘度调节剂、增塑剂、消泡剂、添加剂、溶剂。在利用上述活性能量射线固化型粘接剂进行粘接的情况下，可以通过下述方式粘接：将上述活性能量射线固化组合物涂布于被粘接层中的任一者或两者，然后贴合，在任一被粘层或两个被粘层范围内照射活性能量射线而使其固化。使用上述活性能量射线固化型粘接剂时的粘接层的厚度通常可以为 $0.01\sim 20\mu\text{m}$ ，优选为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。在将上述活性能量射线固化型粘接剂用于多个层的形成的情况下，各层的厚度及使用的粘接剂的种类可以相同也可以不同。

[0170] 作为上述粘合剂，根据主剂聚合物，可分类为丙烯酸系粘合剂、聚氨酯系粘合剂、橡胶系粘合剂、有机硅系粘合剂等，均可以使用。在粘合剂中，除了主剂聚合物外，还可以配合交联剂、硅烷系化合物、离子性化合物、交联催化剂、抗氧化剂、粘合赋予剂、增塑剂、染料、颜料、无机填料等。使构成上述粘合剂的各成分溶解・分散于溶剂中，得到粘合剂组合物，并将该粘合剂组合物涂布于基材上，然后使其干燥，由此形成粘合层（粘接层）。粘合层可以直接形成，也可以将形成于另一基材上的粘合层进行转印。为了将粘接前的粘合面覆盖，也优选使用脱模膜。使用上述粘合剂时的粘接层的厚度通常可以为 $1\sim 500\mu\text{m}$ ，优选为 $2\sim 300\mu\text{m}$ 。在将上述粘合剂用于多个层的形成的情况下，各层的厚度及使用的粘合剂的种类可以相同也可以不同。

[0171] [遮光图案]

[0172] 上述遮光图案可以作为上述柔性显示装置的边框 (bezel) 或壳体中的至少一部分来应用。利用遮光图案将配置于上述柔性显示装置的边缘部的布线遮蔽，使其不易被识别出，由此图像的视觉辨认性提高。上述遮光图案可以为单层或多层的形态。遮光图案的颜色没有特别限制，可以具有黑色、白色、金属色等多种颜色。遮光图案可以由用于呈现颜色的颜料、和丙烯酸系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、聚氨酯、有机硅等高分子形成。也可以将它们单独使用或以两种以上的混合物的形式使用。上述遮光图案可利用印刷、光刻、喷墨等各种方法形成。遮光图案的厚度通常为 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，优选为 $2\sim 50\mu\text{m}$ 。另外，也优选在遮光图案的厚度方向上赋予倾斜等形状。

[0173] 实施例

[0174] 以下，利用实施例进一步详细地说明本发明。例中的“%”及“份”只要没有特别注

明,则是指质量%及质量份。首先对评价方法进行说明。

[0175] <1.聚酰亚胺清漆的制造及聚酰亚胺膜的制膜>

[0176] (实施例1)

[0177] (1) 聚酰亚胺溶液的制备

[0178] 在氮气氛围下,向反应容器中投入作为催化剂(叔胺)的异喹啉0.5质量份。反应容器与安装有溶剂捕集器及过滤器的真空泵连接,并设置于油浴中。接着,向反应容器中进一步投入作为溶剂A的 $\gamma$ -丁内酯(GBL)305.58质量份、和作为二胺的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)104.43质量份,对反应容器内的内容物进行搅拌而使其完全溶解。进而,向反应容器中投入作为四羧酸二酐的4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(6FDA)145.59质量份,然后一边对反应容器内的内容物进行搅拌,一边用油浴开始升温。加入的TFMB与6FDA的摩尔比(6FDA:TFMB)为1.00:0.995,原料单体的浓度为45质量%。相对于原料单体100质量份而言的叔胺的质量为0.2质量份。在反应容器内的内温达到120℃时将反应容器内的压力减压至400mmHg,继续使内温升至180℃。在内温达到180℃后,进一步进行5.5小时加热搅拌,然后恢复压力至大气压,冷却至170℃,得到聚酰亚胺溶液。在减压前后对反应容器中的氧浓度进行了确认,结果小于0.01%。于170℃加入GBL,形成聚酰亚胺的固态成分为40质量%的均匀溶液,得到聚酰亚胺溶液。

[0179] (2) 清漆的制造

[0180] 用氮气对作为稀释溶剂(溶剂B)的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)实施30分钟的鼓泡处理。于155℃将实施了鼓泡处理的DMAc加入上述(1)中得到的聚酰亚胺溶液中,形成聚酰亚胺的固态成分为20质量%的均匀溶液,从反应容器中取出,得到清漆。

[0181] (3) 聚酰亚胺清漆的保存

[0182] 在温度为25℃且湿度为50%的环境下,将上述(2)中制备的清漆保存5个月。保存后的清漆中的聚酰亚胺的积分比A/B为0.00052,按聚苯乙烯换算的分子量为36万。

[0183] (4) 聚酰亚胺膜的制膜

[0184] 向上述(3)中得到的聚酰亚胺清漆200.00质量份中加入(2)中准备的DMAc,制备15质量%溶液,将其在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜上进行流延,然后于50℃的温度加热30分钟,继续于140℃的温度加热10分钟,在PET上形成涂膜。将得到的涂膜从PET剥离,进而于200℃加热40分钟,由此得到聚酰亚胺膜。得到的聚酰亚胺膜的厚度为80 $\mu$ m。

[0185] (实施例2)

[0186] (1) 清漆的制备

[0187] 将实施了鼓泡处理的稀释溶剂从DMAc变更为环戊酮(CP),将实施了鼓泡处理的稀释溶剂的温度从155℃变更为130℃,除此以外,与实施例1的清漆的制造方法同样地操作,得到清漆。实施了鼓泡处理的CP是用氮气对CP实施40分钟的鼓泡处理而得到的。

[0188] (2) 聚酰亚胺清漆的保存

[0189] 将要保存的清漆从实施例1(2)的清漆变更为实施例2(1)的清漆,将保存时间从5个月变更为2周,除此以外,与实施例1(3)同样地对清漆进行保存。保存后的清漆中的聚酰亚胺的积分比A/B为0.00035,按聚苯乙烯换算的分子量为30万。

[0190] (3) 聚酰亚胺膜的制膜

[0191] 从实施例1(3)中制备的清漆变更为实施例2(2)中制备的清漆,将实施例1(2)中准

备的实施了鼓泡处理的DMAc变更为实施例2(1)中准备的实施了鼓泡处理的CP,除此以外,与实施例1的制造方法同样地操作,得到聚酰亚胺膜。得到的聚酰亚胺膜的厚度为80 $\mu$ m。

[0192] (比较例1)

[0193] (1) 清漆的制备

[0194] 将稀释溶剂从实施了鼓泡处理的DMAc变更为未实施鼓泡处理的CP,将稀释溶剂的温度从155℃变更为130℃,除此以外,与实施例1的清漆的制造方法同样地操作,得到清漆。

[0195] (2) 聚酰亚胺清漆的保存

[0196] 将要保存的清漆从实施例1(2)的清漆变更为比较例1(1)的清漆,将保存时间从5个月变更为4个月,除此以外,与实施例1(3)同样地对清漆进行保存。保存后的清漆中的聚酰亚胺的积分比A/B为0.00006,按聚苯乙烯换算的分子量为32万。

[0197] (3) 聚酰亚胺膜的制膜

[0198] 从实施例1(3)中制备的清漆变更为比较例1(2)中制备的清漆,将实施例1(2)中准备的实施了鼓泡处理的DMAc变更为比较例1(1)中准备的未实施鼓泡处理的CP,除此以外,与实施例1的制造方法同样地操作,得到聚酰亚胺膜。得到的聚酰亚胺膜的厚度为80 $\mu$ m。

[0199] (比较例2)

[0200] (1) 清漆的制备

[0201] 除了将稀释溶剂从实施了鼓泡处理的DMAc变更为未实施鼓泡处理的GBL以外,与实施例1的制造方法同样地操作,得到清漆。

[0202] (2) 聚酰亚胺清漆的保存

[0203] 将要保存的清漆从实施例1(2)的清漆变更为比较例2(1)的清漆,将保存时间从5个月变更为2个月,除此以外,与实施例1(3)同样地对清漆进行保存。保存后的清漆中的聚酰亚胺的积分比A/B为0.0062,按聚苯乙烯换算的分子量为19万。

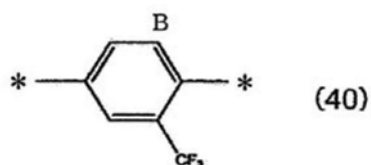
[0204] (3) 聚酰亚胺膜的制膜

[0205] 从实施例1(3)中制备的清漆变更为比较例2(2)中制备的清漆,将实施例1(2)中准备的实施了鼓泡处理的DMAc变更为比较例1(1)中准备的未实施鼓泡处理的GBL,除此以外,与实施例1的制造方法同样地操作,得到聚酰亚胺膜。得到的聚酰亚胺膜的厚度为80 $\mu$ m。

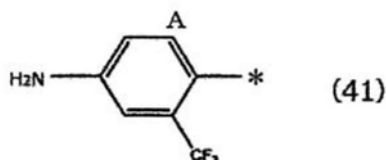
[0206] <2.测定方法及计算方法>

[0207] (1) 积分值的测定

[0208] 实施例及比较例中使用的聚酰亚胺树脂的积分值利用NMR测定,从来自式(40)及式(41)表示的部分结构的信号得到。测定条件及根据得到的结果算出积分比的方法如下所述。需要说明的是,式(40)及(41)为来自构成聚酰亚胺的TFMB的结构单元的一部分。就式(40)中的\*而言,一个表示与相邻的酰亚胺键的氮原子键合的连接键,另一个表示与相邻的苯环的碳原子键合的连接键。式(41)中的\*表示与相邻的苯环键合的连接键。本实施例中,质子A的数量与末端氨基的数量相当,质子B的数量与酰亚胺基的数量相当。



[0209]



[0210] (测定试样的制备方法)

[0211] 向实施例及比较例中制备的保存后的清漆中加入大大过量的作为不良溶剂的甲醇,利用再沉淀法使其析出。干燥,将得到的聚酰亚胺树脂溶解于氘代二甲基亚砷(DMSO-d6)中,将其作为测定试样。需要说明的是,测定试样也可以从光学膜制备。具体而言,可举出下述方法:将光学膜直接溶解于氘代溶剂的方法;将光学膜溶解于可溶的溶剂中、然后将得到的溶液与氘代溶剂混合的方法;等等。在难以溶解的情况下,可以进行超声波处理、加热而使其溶解。

[0212] (NMR的测定条件)

[0213] 测定装置:NMR装置(Bruker公司制“AVANCE600”)

[0214] 检测器:Bruker公司制“TCI Cryo Probe”

[0215] 试样温度:303K

[0216] 试样浓度:15mg/0.75mL

[0217] 溶剂种类:DMSO-d6

[0218] 脉冲序列:使用Burker标准脉冲序列zg

[0219] 累积次数:256次

[0220] 等待时间:10秒

[0221] (透明聚酰亚胺系高分子的积分比A/B的计算方法)

[0222] 在以包含聚酰亚胺树脂的溶液作为测定试样而得到的<sup>1</sup>H-NMR波谱中,将来自式(40)中的质子(B)的信号积分值设为B,将来自质子(A)的信号积分值设为A。积分值B的积分范围为7.65~7.75ppm,积分值A的积分范围为6.78~6.83ppm。根据得到的A及B,求出积分比A/B。需要说明的是,在来自质子(A)及质子(B)的信号分别与来自其他结构的信号重叠的情况下,将其信号中未重叠的部分的强度进行积分,根据该部分的面积比求出原本的信号强度,算出积分比A/B。

[0223] (2) 按聚苯乙烯换算的分子量的测定

[0224] 凝胶渗透色谱(GPC)测定

[0225] (2-1) 前处理方法

[0226] 将实施例及比较例中制备的保存后的清漆溶解于γ-丁内酯(GBL)中,制成20%溶液,然后用DMF洗脱液稀释至100倍,使用0.45μm膜滤器进行过滤,将得到的溶液作为测定溶液。需要说明的是,测定试样也可以从光学膜制备。具体而言,使光学膜溶解于DMF与GBL的

混合溶液而进行测定。在有添加剂等的峰的情况下,可以将其忽略来进行分析,也可以在GPC测定前利用适当的方法除去混合物。

[0227] (2-2) 测定条件

[0228] 色谱柱:TSKgel SuperAWM-H $\times$ 2+SuperAW2500 $\times$ 1 (6.0mm I.D. $\times$ 150mm $\times$ 3根)

[0229] 洗脱液:DMF (添加有10mmol的溴化锂)

[0230] 流速:0.6mL/分钟

[0231] 检测器:RI检测器

[0232] 柱温:40 $^{\circ}$ C

[0233] 注入量:20 $\mu$ L

[0234] 分子量标准:标准聚苯乙烯

[0235] (3) 厚度测定

[0236] 聚酰亚胺膜的厚度使用数显测厚仪 (Digimatic Thickness Gauge) ((株) Mitutoyo制“型号547-401”)进行测定。

[0237] <3. 评价方法>

[0238] (1) 透明性的评价方法:膜的黄色指数(YI值)的计算方法

[0239] 使用紫外可见近红外分光光度计(日本分光(株)制“V-670”),对实施例及比较例中得到的透明聚酰亚胺系高分子膜各自的黄色指数(Yellow Index:YI值)进行测定。在没有样品的状态下进行背景测定,然后将聚酰亚胺系膜设置于样品架,进行相对于波长300~800nm的光的透过率测定,求出三刺激值(X、Y、Z)。基于下述式,从三刺激值算出YI值。就YI值而言,YI值的绝对值越小,表示透明性越优异。

[0240] 
$$YI值 = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

[0241] (2) 耐折性的评价方法:MIT的折弯次数的测定方法

[0242] 实施例及比较例中得到的透明聚酰亚胺系高分子膜的耐折性按照以下基准进行评价。使用哑铃裁刀,将该膜切成10mm $\times$ 100mm的长条状。将切割后的膜设置于(株)东洋精机制作所制MIT-DA MIT耐折疲劳试验机,在试验速度为175cpm、折弯角度为135 $^{\circ}$ 、负荷为750g、及折弯夹具的R=1.0mm的条件下,将该膜向表面和背面两个方向交替地折弯,测定直至断裂为止的折弯次数。折弯次数越多,表示耐折性越优异。

[0243] (3) 透明性的评价方法:全光线透过率(Tt)的测定方法

[0244] 按照JIS K7105:1981,使用Suga Test Instruments公司制全自动直读式雾度计计算机HGM-2DP,对实施例及比较例中得到的透明聚酰亚胺系高分子膜的全光线透过率(Tt:单位%)进行测定。全光线透过率越大,表示透明性越优异。

[0245] [表1]



[0246]

		实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
溶剂	种类	DMAc, GBL	CP, GBL	CP, GBL	GBL
	鼓泡	有	有	无	无
膜	透明聚酰亚胺系 高分子的积分比A/B	0.00052	0.00035	0.00006	0.0062
	透明聚酰亚胺系高分子的 按聚苯乙烯换算的分子量	36万	30万	32万	19万
	YI值	1.9	2.0	3.8	1.9
	全光线透过率(Tt)(%)	91.0	91.0	90.5	91.0
	折弯次数(次)	85,000	78,000	80,000	8,000

[0247] 实施例1及2的光学膜包含透明聚酰亚胺系高分子。上述透明聚酰亚胺系高分子的积分比A/B为0.0001以上且0.001以下。

[0248] 实施例1及2的光学膜的YI值分别为1.9及2.0。实施例1及2的光学膜的MIT的折弯次数分别为85,000次及78,000次。

[0249] 比较例1及2的光学膜包含透明聚酰亚胺系高分子。比较例1及2的光学膜中所含的透明聚酰亚胺系高分子的积分比A/B未包含在0.0001以上且0.001以下的范围内。

[0250] 比较例1及2的光学膜的YI值分别为3.8及1.9。另外,比较例1及2的光学膜的MIT的折弯次数分别为80,000次及8,000次。

[0251] 由以上内容可知,与比较例1及2的光学膜相比,实施例1及2的光学膜的黄色着色少,具有高透明性和高耐折性。