

(21)申請案號：109118795

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 04 日

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

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/04 日本

2019-104217

(71)申請人：日商鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：後裕之 USHIRO, HIROYUKI (JP)；小川紘平 OGAWA, KOHEI (JP)；宮本正広 MIYAMOTO, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201350522A

CN 104640907B

WO 2018/088543A1

審查人員：王鼎瀚

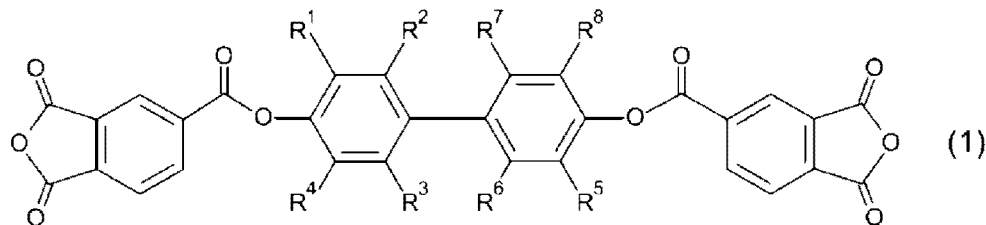
申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

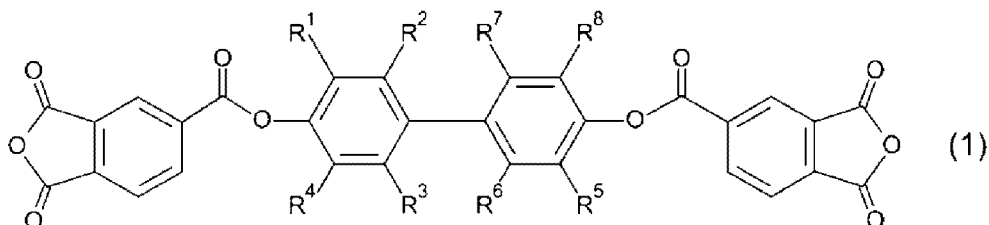
聚醯亞胺樹脂及其製造方法、與聚醯亞胺膜及其製造方法

(57)摘要

本發明之聚醯亞胺樹脂具有來自酸二酐之結構及來自二胺之結構，作為二胺，相對於二胺總量 100 mol%，包含經氟烷基取代之聯苯胺 40 mol%以上 100 mol%以下，作為酸二酐，相對於酸二酐總量 100 mol%，包含通式(1)所表示之酸二酐 40 mol%以上 85 mol%以下、及具有環丁烷結構之酸二酐 15 mol%以上 60 mol%以下。於通式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地為氫原子、碳原子數 1 ~ 20 之烷基、或碳原子數 1 ~ 20 之全氟烷基， $R^1 \sim R^4$ 中之 1 個以上及 $R^5 \sim R^8$ 中之 1 個以上為碳原子數 1 ~ 20 之烷基、或碳原子數 1 ~ 20 之全氟烷基。



特徵化學式：





I849136

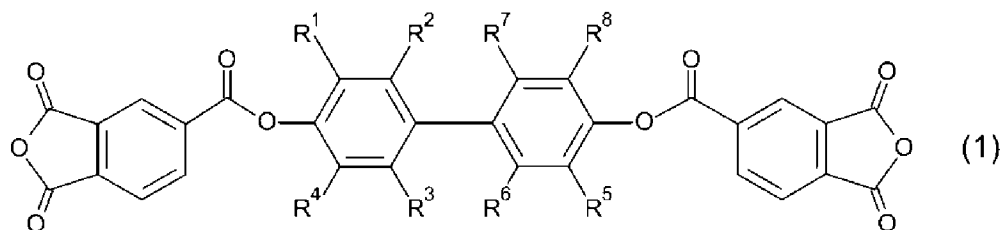
【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺樹脂及其製造方法、與聚醯亞胺膜及其製造方法

【中文】

本發明之聚醯亞胺樹脂具有來自酸二酐之結構及來自二胺之結構，作為二胺，相對於二胺總量100 mol%，包含經氟烷基取代之聯苯胺40 mol%以上100 mol%以下，作為酸二酐，相對於酸二酐總量100 mol%，包含通式(1)所表示之酸二酐40 mol%以上85 mol%以下、及具有環丁烷結構之酸二酐15 mol%以上60 mol%以下。於通式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~20之烷基、或碳原子數1~20之全氟烷基， $R^1 \sim R^4$ 中之1個以上及 $R^5 \sim R^8$ 中之1個以上為碳原子數1~20之烷基、或碳原子數1~20之全氟烷基。



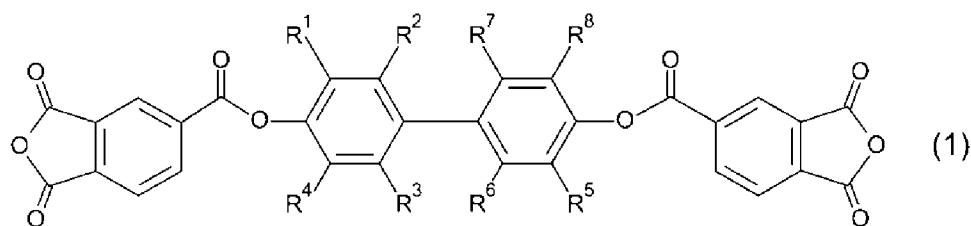
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺樹脂及其製造方法、與聚醯亞胺膜及其製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚醯亞胺樹脂及其製造方法、聚醯亞胺溶液、與聚醯亞胺膜及其製造方法。

【先前技術】

【0002】

為了實現智慧型手機等顯示裝置之輕量化或可撓化，研究應用聚醯亞胺膜作為先前用作基板或表面保護材之玻璃之替代材料。一般之聚醯亞胺著色為黃色或褐色，不顯示對有機溶劑之溶解性，但藉由導入脂環式結構或氟烷基，可獲得低著色之聚醯亞胺(例如，專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本專利特開2006-282884

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】

由專利文獻1之聚醯亞胺樹脂而得之聚醯亞胺膜對於用於配置於裝置之外表面之覆蓋窗等而言，機械強度不充分。本發明之目的在於提供一種溶解於二氯甲烷等低沸點溶劑，且透明性及機械強度優異之聚醯亞胺樹脂

及聚醯亞胺膜。

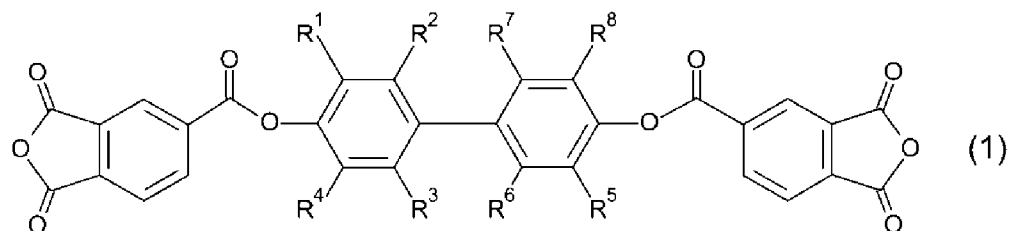
[解決問題之技術手段]

【0005】

本發明之一實施形態之聚醯亞胺樹脂具有來自酸二酐之結構及來自二胺之結構，作為酸二酐，包含通式(1)所表示之酸二酐及具有環丁烷結構之酸二酐，作為二胺，包含經氟烷基取代之聯苯胺。

【0006】

[化1]



【0007】

於通式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~20之烷基、或碳原子數1~20之全氟烷基， $R^1 \sim R^4$ 中之1個以上及 $R^5 \sim R^8$ 中之1個以上為碳原子數1~20之烷基、或碳原子數1~20之氟烷基。

【0008】

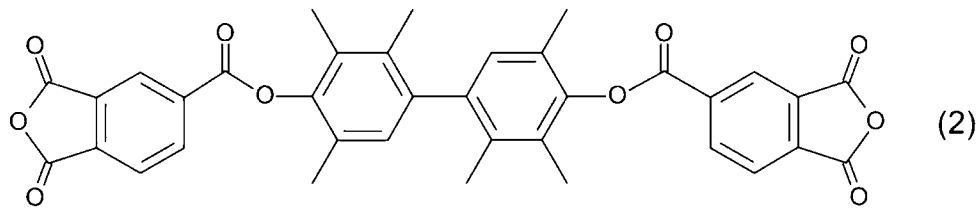
通式(1)所表示之酸二酐之量相對於酸二酐總量100 mol%，較佳為40~85 mol%。具有環丁烷結構之酸二酐之量相對於酸二酐總量100 mol%，較佳為15~60 mol%。經氟烷基取代之聯苯胺之量相對於二胺總量100 mol%，較佳為40~100 mol%。

【0009】

作為通式(1)所表示之酸二酐之具體例，可列舉式(2)所表示之化合物。

【0010】

[化2]

**【0011】**

作為含環丁烷結構之酸二酐之具體例，可列舉1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐。作為經氟烷基取代之聯苯胺之具體例，可列舉2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺。

【0012】

聚醯亞胺亦可包含除上述以外之酸二酐成分或二胺成分。作為除上述以外之酸二酐之例，可列舉3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐及2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐。作為除上述以外之二胺之例，可列舉二胺基二苯基砒。

【0013】

將聚醯亞胺樹脂溶解於溶劑中而製備聚醯亞胺溶液，將聚醯亞胺溶液塗佈於基材上，並去除溶劑，藉此獲得聚醯亞胺膜。作為溶解聚醯亞胺之溶劑，較佳為二氯甲烷等低沸點溶劑。

【0014】

聚醯亞胺膜之厚度可為40 μm以上。聚醯亞胺膜之黃度可為3.0以下，拉伸彈性模數可為5.0 GPa以上，鉛筆硬度可為H以上。

[發明之效果]

【0015】

本發明之聚醯亞胺樹脂可溶於二氯甲烷等低沸點溶劑，減少殘存溶劑無需高溫下之加熱，因此可獲得透明性較高之聚醯亞胺膜。本發明之聚醯亞胺樹脂可溶於二氯甲烷等低沸點溶劑，減少殘存溶劑無需高溫下之加熱，因此可獲得透明性較高之聚醯亞胺膜。本發明之聚醯亞胺膜由於機械強度較高，即便於膜厚較大之情形時透明性亦較高，因此可用作顯示器用之基板材料或覆蓋窗材料等。

【實施方式】

【0016】

[聚醯亞胺樹脂]

聚醯亞胺一般藉由使藉由四羧酸二酐(以下有時僅記載為「酸二酐」)與二胺之反應而獲得之聚醯胺酸進行脫水環化而獲得。即，聚醯亞胺具有來自酸二酐之結構及來自二胺之結構。本發明之聚醯亞胺樹脂包含含酯基酸二酐(雙偏苯三甲酸酐酯)及具有脂環式結構之酸二酐作為酸二酐成分，包含經氟烷基取代之聯苯胺作為二胺成分。

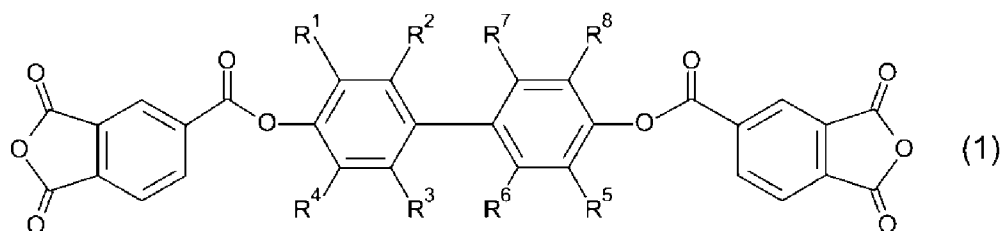
【0017】

<酸二酐>

本發明之聚醯亞胺包含下述通式(1)所表示之含酯基酸二酐、及具有環丁烷結構之脂環式酸二酐作為酸二酐。

【0018】

[化3]



【0019】

於通式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~20之烷基、或碳原子數1~20之氟烷基。 $R^1 \sim R^4$ 之至少一個為除氫原子以外之取代基， $R^5 \sim R^8$ 之至少一個為除氫原子以外之取代基(即，碳原子數1~20之烷基或碳原子數1~20之氟烷基)。

【0020】

(含酯基酸二酐)

酸二酐成分之總量100 mol%中，上述通式(1)所表示之酸二酐之含量為40~85 mol%，較佳為40~80 mol%，更佳為40~75 mol%，亦可為45~70 mol%或50~65 mol%。藉由通式(1)所表示之酸二酐之含量為上述範圍內，於聚醯胺酸之聚合反應或於溶液中之醯亞胺化反應時，可抑制顯著之增黏或凝膠化等，並且可保證聚醯亞胺樹脂對低沸點溶劑之溶解性。又，藉由通式(1)所表示之酸二酐之含量為上述範圍內，有聚醯亞胺膜之機械強度提高之傾向。

【0021】

通式(1)所表示之酸二酐係偏苯三甲酸酐與具有取代基之聯苯酚之酯。由於通式(1)所表示之酸二酐具有聯苯結構，故而有聚醯亞胺之耐紫外線特性提高，伴隨紫外線照射之透明性之降低(黃度YI之增加)得到抑制之傾向。

【0022】

通式(1)中之取代基 $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地為氫原子、碳數1~20之烷基、或碳數1~20之氟烷基。作為烷基之具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、異戊基、

新戊基、環戊基、正己基、環己基等。作為氟烷基，可列舉單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、五氟乙基等。氟烷基之中，較佳為三氟甲基、五氟乙基等全氟烷基。

【0023】

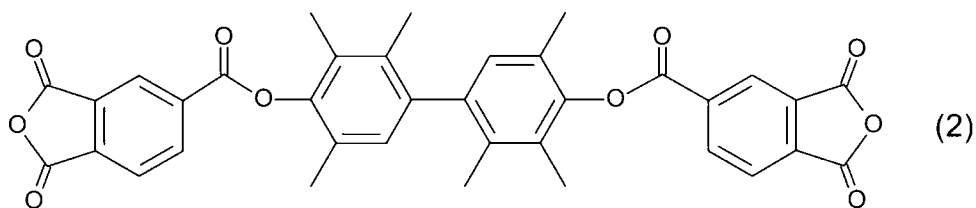
於通式(1)中， $R^1 \sim R^4$ 之至少1個為除氫原子以外之取代基， $R^5 \sim R^8$ 之至少1個為除氫原子以外之取代基。較佳為 R^2 及 R^3 之至少一者、及 R^6 及 R^7 之至少一者為除氫原子以外之取代基。若該等為除氫原子以外之取代基，則藉由位阻使聯苯之2個苯環之間之鍵扭轉而使 π 共軛之平面性降低，因此有吸收端波長發生短波長位移，聚醯亞胺之著色減少之傾向。

【0024】

於通式(1)中，較佳為 R^2 及 R^6 為甲基， R^3 及 R^7 為氫原子。其中，較佳為 R^1 、 R^4 、 R^5 及 R^8 為甲基之下述式(2)所表示之雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-羧酸)2,2',3,3',5,5'-六甲基聯苯-4,4'-二酯(TAHMBP)。

【0025】

[化4]



【0026】

(含環丁烷結構之酸二酐)

酸二酐成分之總量100 mol%中，具有環丁烷結構之酸二酐之含量為15~60 mol%，較佳為15~50 mol%，更佳為15~40 mol%。藉由具有環丁烷結構之酸二酐之含量為15 mol%以上，有聚醯亞胺膜之機械強度提高

之傾向，藉由具有環丁烷結構之酸二酐之含量為60 mol%以下，有聚醯亞胺樹脂對低沸點溶劑等之溶解性提高之傾向。

【0027】

作為具有環丁烷結構之酸二酐之具體例，可列舉1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,4-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二丙基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,4-二丙基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、環丁烷-1,2:3,4-雙(四亞甲基)-1,2,3,4-四羧酸二酐等。其中，較佳為1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(CBDA)。

【0028】

(其他酸二酐)

於不損害對二氯甲烷等低沸點溶劑之溶解性，且不損害透明性或機械強度等特性之範圍內，亦可併用除上述以外之酸二水物成分。作為除上述以外之酸二酐之例，可列舉2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐等含氟芳香族酸二酐。作為其他酸二酐，可列舉3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、對伸苯基雙偏苯三甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酐、伸乙基四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,1'-雙環己烷-3,3',4,4'-四羧酸-3,4:3',4'-二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)

甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、1,3-雙[(3,4-二羧基)苯甲醯基]苯二酐、1,4-雙[(3,4-二羧基)苯甲醯基]苯二酐、2,2-雙{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}丙烷二酐、2,2-雙{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}丙烷二酐、雙{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、雙{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、4,4'-雙[4-(1,2-二羧基)苯氧基]聯苯二酐、4,4'-雙[3-(1,2-二羧基)苯氧基]聯苯二酐、雙{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、雙{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}酮二酐、雙{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}砜二酐、雙{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}砜二酐、雙{4-[4-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}硫醚二酐、雙{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}硫醚二酐、2,2-雙{4-[3-(1,2-二羧基)苯氧基]苯基}-1,1,1,3,3,3-丙烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。

【0029】

例如，作為酸二酐，除通式(1)所表示之酸二酐及具有環丁烷結構之酸二酐以外，使用2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐(6FDA)或3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)，藉此有保持對二氯甲烷等低沸點溶劑之溶解性，並且聚醯亞胺膜之機械強度提高之傾向。尤其是，於使用6FDA之情形時，有聚醯亞胺膜之透明性提高之傾向。酸二酐成分之總量100 mol%中，6FDA之含量較佳為5 mol%以上，更佳為10 mol%以上，亦可為15 mol%以上。酸二酐成分之總量100 mol%中，BPDA之含量可為5 mol%以上、10 mol%以上或15 mol%以上。

【0030】

酸二酐成分之總量100 mol%中，除通式(1)所表示之酸二酐及具有環丁烷結構之酸二酐以外之酸二酐之含量較佳為40 mol%以下。酸二酐成分之總量100 mol%中，6FDA之含量較佳為25 mol%以下，BPDA之含量較佳為25 mol%以下。

【0031】

<二胺>

(經氟烷基取代之聯苯胺)

本發明之聚醯亞胺包含經氟烷基取代之聯苯胺作為二胺成分。二胺成分之合計100 mol%中，經氟烷基取代之聯苯胺之含量為40~100 mol%，較佳為60 mol%以上，更佳為70 mol%以上。若經氟烷基取代之聯苯胺之含量為40 mol%以上，則有聚醯亞胺膜之著色得到抑制，並且鉛筆硬度或彈性模數變高之傾向。

【0032】

作為經氟烷基取代之聯苯胺之例，可列舉2,2'-二甲基聯苯胺、2-氟聯苯胺、3-氟聯苯胺、2,3-二氟聯苯胺、2,5-二氟聯苯胺、2,6-二氟聯苯胺、2,3,5-三氟聯苯胺、2,3,6-三氟聯苯胺、2,3,5,6-四氟聯苯胺、2,2'-二氟聯苯胺、3,3'-二氟聯苯胺、2,3'-二氟聯苯胺、2,2',3-三氟聯苯胺、2,3,3'-三氟聯苯胺、2,2',5-三氟聯苯胺、2,2',6-三氟聯苯胺、2,3',5-三氟聯苯胺、2,3',6-三氟聯苯胺、2,2',3,3'-四氟聯苯胺、2,2',5,5'-四氟聯苯胺、2,2',6,6'-四氟聯苯胺、2,2',3,3',6,6'-六氟聯苯胺、2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟聯苯胺、2-(三氟甲基)聯苯胺、3-(三氟甲基)聯苯胺、2,3-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,5-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,6-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,3,5-三(三氟甲基)聯苯胺、2,3,6-三(三氟甲基)聯苯胺、2,3,5,6-四(三氟甲基)聯

苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,2',3-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,3,3'-三(三氟甲基)聯苯胺、2,2',5-三(三氟甲基)聯苯胺、2,2',6-三(三氟甲基)聯苯胺、2,3',5-三(三氟甲基)聯苯胺、2,3',6-三(三氟甲基)聯苯胺、2,2',3,3'-四(三氟甲基)聯苯胺、2,2',5,5'-四(三氟甲基)聯苯胺、2,2',6,6'-四(三氟甲基)聯苯胺等。

【0033】

其中，較佳為於聯苯之2位具有氟烷基之經氟烷基取代之聯苯胺，尤佳為2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(以下記載為「TFMB」)。藉由於聯苯之2位及2'位具有氟烷基，除由氟烷基之拉電子性帶來之 π 電子密度之降低以外，藉由氟烷基之位阻，使聯苯之2個苯環之間之鍵扭轉而使 π 共軛之平面性降低，因此吸收端波長發生短波長位移，可減少聚醯亞胺之著色。

【0034】

(其他二胺)

於不損害對二氯甲烷等低沸點溶劑之溶解性，且不損害透明性或機械強度等特性之範圍內，亦可併用除上述以外之二胺。作為除經氟烷基取代之聯苯胺以外之二胺之例，可列舉對苯二胺、間苯二胺、鄰苯二胺、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯硫醚、3,4'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯基砒、3,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、9,9-雙(4-胺基苯基)萸、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、2,2-二(3-胺基苯基)丙烷、2,2-二(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、1,1-二(3-胺基苯基)-1-苯乙烷、1,1-二(4-胺基苯基)-1-苯乙

烷、1-(3-胺基苄基)-1-(4-胺基苄基)-1-苄乙烷、1,3-雙(3-胺基苄氧基)
 苯、1,3-雙(4-胺基苄氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苄氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苄
 氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苄甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基苄甲醯基)苯、1,4-雙
 (3-胺基苄甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基苄甲醯基)苯、1,3-雙(3-胺基- α,α -二
 甲基苄基)苯、1,3-雙(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯、1,4-雙(3-胺基- α,α -二
 甲基苄基)苯、1,4-雙(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯、2,6-雙(3-胺基苄氧基)
 苯甲腈、2,6-雙(3-胺基苄氧基)吡啶、4,4'-雙(3-胺基苄氧基)聯苯、4,4'-雙
 (4-胺基苄氧基)聯苯、雙[4-(3-胺基苄氧基)苄基]酮、雙[4-(4-胺基苄氧基)
 苄基]酮、雙[4-(3-胺基苄氧基)苄基]硫醚、雙[4-(4-胺基苄氧基)苄基]硫
 醚、雙[4-(3-胺基苄氧基)苄基]砜、雙[4-(4-胺基苄氧基)苄基]砜、雙[4-
 (3-胺基苄氧基)苄基]醚、雙[4-(4-胺基苄氧基)苄基]醚、2,2-雙[4-(3-胺基
 苄氧基)苄基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苄氧基)苄基]丙烷、1,3-雙[4-(3-胺
 基苄氧基)苄甲醯基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苄氧基)苄甲醯基]苯、1,4-雙[4-
 (3-胺基苄氧基)苄甲醯基]苯、1,4-雙[4-(4-胺基苄氧基)苄甲醯基]苯、1,3-
 雙[4-(3-胺基苄氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苄氧基)- α,α -
 二甲基苄基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苄氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,4-雙[4-
 (4-胺基苄氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、4,4'-雙[4-(4-胺基苄氧基)苄甲醯基]
 二苯醚、4,4'-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苄氧基]二苯甲酮、4,4'-雙[4-
 (4-胺基- α,α -二甲基苄基)苄氧基]二苯砜、4,4'-雙[4-(4-胺基苄氧基)苄氧
 基]二苯砜、3,3'-二胺基-4,4'-二苄氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯
 氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4-苄氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基
 二苯甲酮、6,6'-雙(3-胺基苄氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛、6,6'-雙
 (4-胺基苄氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛、1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基

二矽氧烷、1,3-雙(4-胺基丁基)四甲基二矽氧烷、 α,ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷、 α,ω -雙(3-胺基丁基)聚二甲基矽氧烷、雙(胺基甲基)醚、雙(2-胺基乙基)醚、雙(3-胺基丙基)醚、雙(2-胺基甲氧基)乙基]醚、雙[2-(2-胺基乙氧基)乙基]醚、雙[2-(3-胺基丙氧基)乙基]醚、1,2-雙(胺基甲氧基)乙烷、1,2-雙(2-胺基乙氧基)乙烷、1,2-雙[2-(胺基甲氧基)乙氧基]乙烷、1,2-雙[2-(2-胺基乙氧基)乙氧基]乙烷、乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、二乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、三乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、反式-1,4-二胺基環己烷、1,2-二(2-胺基乙基)環己烷、1,3-二(2-胺基乙基)環己烷、1,4-二(2-胺基乙基)環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、2,6-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,5-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、1,4-二胺基-2-氟苯、1,4-二胺基-2,3-二氟苯、1,4-二胺基-2,5-二氟苯、1,4-二胺基-2,6-二氟苯、1,4-二胺基-2,3,5-三氟苯、1,4-二胺基-2,3,5,6-四氟苯、1,4-二胺基-2-(三氟甲基)苯、1,4-二胺基-2,3-雙(三氟甲基)苯、1,4-二胺基-2,5-雙(三氟甲基)苯、1,4-二胺基-2,6-雙(三氟甲基)苯、1,4-二胺基-2,3,5-三(三氟甲基)苯、1,4-二胺基-2,3,5,6-四(三氟甲基)苯。

【0035】

例如，作為二胺，除經氟烷基取代之聯苯胺以外，使用二胺基二苯基砜，藉此存在聚醯亞胺樹脂對溶劑之溶解性或透明性提高之情況。二胺基二苯基砜中，較佳為3,3'-二胺基二苯基砜(3,3'-DDS)及4,4'-二胺基二苯

基砜(4,4'-DDS)。亦可將3,3'-DDS與4,4'-DDS併用。

【0036】

相對於二胺總量100 mol%之二胺基二苯基砜之含量較佳為3 mol%以上，更佳為5 mol%以上，亦可為8 mol%以上或10 mol%以上。自聚醯亞胺樹脂之機械強度之觀點而言，相對於二胺總量100 mol%之二胺基二苯基砜之含量較佳為40 mol%以下，更佳為30 mol%以下。

【0037】

<聚醯亞胺之組成>

如上所述，本發明之聚醯亞胺包含通式(1)所表示之酸二酐及具有環丁烷結構之酸二酐作為酸二酐成分，包含經氟烷基取代之聯苯胺作為二胺。作為通式(1)所表示之酸二酐，較佳為式(2)所表示之TAHMBP，作為含環丁烷結構之酸二酐，較佳為CBDA，作為經氟烷基取代之聯苯胺，較佳為TFMB。聚醯亞胺亦可進而包含6FDA及/或BPDA作為酸二酐成分，亦可進而包含3,3'-DDS及/或4,4'-DDS作為二胺成分。

【0038】

酸二酐成分之總量100 mol%中，TAHMBP之量更佳為40～85 mol%，CBDA之量較佳為15～60 mol%。進而，自聚醯亞胺樹脂之溶解性提高或膜之透明性提高之觀點而言，較佳為分別包含25 mol%以下之6FDA及/或BPDA作為酸二酐成分。

【0039】

二胺成分總量100 mol%中，TFMB之量較佳為40～100 mol%，更佳為70～95 mol%。又，較佳為包含5～30 mol%之3,3'-DDS或4,4'-DDS作為二胺成分。

【0040】

上述之組成之聚醯亞胺由於對二氯甲烷等低沸點溶劑之溶解性較高，故而可容易地減少聚醯亞胺膜之殘存溶劑量，且可製作高透過率、低黃度、及高機械強度之聚醯亞胺膜。

【0041】

[聚醯亞胺樹脂之製造方法]

聚醯亞胺樹脂之製造方法並無特別限定，較佳為於溶劑中使二胺與酸二酐反應而製備作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸，藉由聚醯胺酸之脫水環化而醯亞胺化之方法。例如，於聚醯胺酸溶液中添加醯亞胺化觸媒及脫水劑，使聚醯胺酸脫水閉環，藉此獲得聚醯亞胺溶液。將聚醯亞胺溶液與聚醯亞胺之不良溶劑混合，使聚醯亞胺樹脂析出，並進行固液分離，藉此獲得聚醯亞胺樹脂。

【0042】

<聚醯胺酸之製備>

藉由於溶劑中使酸二酐與二胺反應，獲得聚醯胺酸溶液。聚醯胺酸之聚合可無特別限定地使用可溶解作為原料之二胺及酸二酐、與作為聚合產物之聚醯胺酸之有機溶劑。作為有機溶劑之具體例，可列舉甲基脲、N,N-二甲基乙基脲等脲系溶劑；二甲基亞砷、二苯砷、四甲基砷等砷系溶劑；N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N'-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、六甲基磷酸三醯胺等醯胺系溶劑；氯仿、二氯甲烷等鹵代烷系溶劑；苯、甲苯等芳香族烴系溶劑、四氫呋喃、1,3-二氧雜環戊烷、1,4-二噁烷、二甲醚、二乙醚、對甲酚甲醚等醚系溶劑。該等溶劑可單獨使用，亦可適當組合2種以上而使用。該等之中，由於聚

合反應性及聚醯胺酸之溶解性優異，故而可較佳地使用N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、或N-甲基吡咯啉酮。

【0043】

藉由於有機溶劑中溶解二胺及酸二酐，聚醯胺酸之聚合進行。聚醯胺酸溶液之固形物成分濃度(反應溶液中之二胺及酸二酐之添加濃度)通常為5~40重量%左右，較佳為10~30重量%。酸二酐與二胺較佳為使用等莫耳量(95:105~105:95)。若某一成分過量，則存在聚醯胺酸及聚醯亞胺之分子量不充分變大，聚醯亞胺膜之機械強度降低之情況。

【0044】

反應溫度並無特別限定，較佳為0°C以上且80°C以下，更佳為20°C以上且45°C以下。藉由設為0°C以上，可抑制反應速度之降低，可於相對較短時間內實施聚合反應。又，藉由設為80°C以下，可抑制由酸二酐成分之開環所導致之聚合度之降低等。

【0045】

聚醯胺酸之聚合中之二胺及酸二酐向有機溶劑(反應系)中之添加順序並無特別限定。聚醯胺酸及聚醯亞胺中之單體成分(來自酸二酐之結構及來自二胺之結構)之排列可為無規，亦可為嵌段。

【0046】

二胺總量、或酸二酐總量之任一者溶解或呈漿料狀分散於有機溶劑中後，添加另一者，藉此獲得無規體之聚醯胺酸。例如，將二胺溶解或呈漿料狀分散於有機溶劑中，製成二胺溶液，將酸二酐添加於二胺溶液中即可。亦可將二胺添加於將酸二酐溶解於有機極性溶劑中而成之溶液中。複數種酸二酐及二胺可一次性添加，亦可分複數次添加。二胺及酸二酐可於

固體之狀態下添加，亦可於溶解或呈漿料狀分散於有機溶劑之狀態下添加。

【0047】

藉由調整單體之添加順序，亦可控制所得之聚醯亞胺之各種物性。例如，(A)複數種酸二酐及二胺中，先使特定之酸二酐與二胺反應，藉此形成具有特定之酸二酐與二胺鍵結而成之結構單元(重複單元)之鏈段(低聚物)。於對低聚物進行調整後，(B)添加二胺及酸二酐之剩餘部分，進而進行反應(後聚合)，藉此獲得於分子內包含嵌段結構之聚醯胺酸。藉由使該聚醯胺酸進行醯亞胺化，獲得於分子結構內包含特定之二胺與特定之酸二酐鍵結而成之結構單元連續之嵌段的聚醯亞胺。於聚醯亞胺具有嵌段結構之情形時，有聚醯亞胺膜之機械強度或耐熱性提高之傾向。

【0048】

於上述之步驟(A)中，使酸二酐及二胺之任一者過量而進行反應，藉此形成酸酐末端或胺末端之低聚物。低聚物之製備中之酸二酐及二胺之添加量相對於總添加量((A)與(B)之添加量之合計)，較佳為70~95 mol%，更佳為75~90 mol%。

【0049】

於低聚物之製備中，若使二胺之添加量多於酸二酐之添加量，則生成胺末端之低聚物。製備胺末端之低聚物之情形時之二胺之添加量相對於酸二酐之添加量，以莫耳比計較佳為1.01~1.25倍，更佳為1.03~1.2倍，進而較佳為1.05~1.18倍。有兩者之比越接近1，則低聚物之分子量越大之傾向。

【0050】

於低聚物之製備中，較佳為包含TFMB等經氟烷基取代之聯苯胺作為二胺，包含TAHMBP等通式(1)所表示之酸二酐及CBDA等含環丁烷結構之酸二酐作為酸二酐。尤其是，較佳為僅使用經氟烷基取代之聯苯胺作為二胺。藉由調整低聚物之組成、即嵌段之結構，有聚醯亞胺膜之機械強度提高之傾向。

【0051】

於步驟(B)中，藉由以二胺之總添加量與酸二酐之總添加量為等莫耳量(95：105～105：95)之方式添加二胺及酸二酐之剩餘部分，上述之(A)步驟中所製備之低聚物之末端與(B)步驟中所添加之單體反應，而獲得交替嵌段結構之聚醯胺酸。藉由使該聚醯胺酸進行醯亞胺化，獲得於分子結構內包含特定之二胺與特定之酸二酐鍵結而成之結構單元連續之嵌段的聚醯亞胺。

【0052】

於步驟(B)中，剩餘部分之酸二酐及二胺可同時添加，亦可依序添加。亦可將預先使剩餘部分之酸二酐與二胺反應而獲得之低聚物添加於(A)中所製備之低聚物之溶液中。

【0053】

<醯亞胺化>

藉由聚醯胺酸之脫水環化，獲得聚醯亞胺。於聚醯胺酸溶液中添加脫水劑及醯亞胺化觸媒等之化學醯亞胺化法適用於溶液中之醯亞胺化。為了促進醯亞胺化之進行，亦可對聚醯胺酸溶液進行加熱。

【0054】

作為醯亞胺化觸媒，可使用三級胺。作為三級胺，較佳為雜環式之

三級胺。作為雜環式之三級胺之具體例，可列舉吡啶、甲基吡啶、喹啉、異喹啉等。作為脫水劑，可使用羧酸酐，具體而言，可列舉乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等。醯亞胺化觸媒之添加量相對於聚醯胺酸之醯胺基，較佳為0.5~5.0倍莫耳當量，更佳為0.7~2.5倍莫耳當量，進而較佳為0.8~2.0倍莫耳當量。脫水劑之添加量相對於聚醯胺酸之醯胺基，較佳為0.5~10.0倍莫耳當量，更佳為0.7~5.0倍莫耳當量，進而較佳為0.8~3.0倍莫耳當量。

【0055】

<聚醯亞胺樹脂之析出>

藉由聚醯胺酸之醯亞胺化而得之聚醯亞胺溶液亦可直接用作製膜用塗料，但較佳為暫時使聚醯亞胺樹脂以固形物之形式析出。藉由使聚醯亞胺樹脂以固形物之形式析出，可洗淨、去除聚醯胺酸之聚合時產生之雜質或殘存單體成分、與脫水劑及醯亞胺化觸媒等。因此，可獲得透明性或機械特性優異之聚醯亞胺膜。

【0056】

藉由將聚醯亞胺溶液與不良溶劑混合，聚醯亞胺樹脂析出。不良溶劑係聚醯亞胺樹脂之不良溶劑，較佳為與溶解聚醯亞胺樹脂之溶劑混和者，可列舉水、醇類等。作為醇類，可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、三乙二醇、2-丁醇、2-己醇、環戊醇、環己醇、苯酚、第三丁醇等。就聚醯亞胺之開環等不易發生而言，較佳為異丙醇、2-丁醇、2-戊醇、苯酚、環戊醇、環己醇、第三丁醇等醇，尤佳為異丙醇。

【0057】

[聚醯亞胺膜]

將於有機溶劑中溶解聚醯亞胺樹脂而成之聚醯亞胺溶液(製膜用塗料)塗佈於基材上，使溶劑乾燥去除，藉此可製造聚醯亞胺膜。

【0058】

作為溶解聚醯亞胺樹脂之有機溶劑，只要為可溶解上述之聚醯亞胺樹脂者，則並無特別限定。就溶劑易於乾燥去除，可減少聚醯亞胺膜之殘存溶劑量而言，較佳為二氯甲烷、乙酸甲酯、四氫呋喃、丙酮、及1,3-二氧雜環戊烷等低沸點溶劑，其中尤佳為二氯甲烷。如上所述，藉由將酸二酐成分及二胺成分之組成比設為規定範圍內，可獲得對二氯甲烷等低沸點溶劑亦顯示較高之溶解性之聚醯亞胺。

【0059】

聚醯亞胺溶液之固形物成分濃度可根據聚醯亞胺之分子量、膜之厚度或製膜環境等而適當設定。固形物成分濃度較佳為5~30重量%，更佳為8~20重量%。

【0060】

聚醯亞胺溶液亦可包含除聚醯亞胺以外之樹脂成分或添加劑。作為添加劑，可列舉紫外線吸收劑、交聯劑、染料、界面活性劑、調平劑、塑化劑、微粒子等。相對於聚醯亞胺溶液(製膜塗料)之固形物成分100重量份之聚醯亞胺樹脂之含量較佳為60重量份以上，更佳為70重量份以上，進而較佳為80重量份以上。

【0061】

作為將聚醯亞胺溶液塗佈於基材之方法，可使用公知之方法，例如可藉由棒式塗佈機或缺角輪塗佈機進行塗佈。作為塗佈聚醯亞胺溶液之基材，可使用玻璃基板、SUS(Steel Use Stainless，不鏽鋼)等金屬基板、金

屬滾筒、金屬帶、塑膠膜等。自提高生產性之觀點而言，較佳為使用金屬滾筒、金屬帶等環形支持體、或長條塑膠膜等作為支持體，藉由捲對捲而製造膜。於使用塑膠膜作為支持體之情形時，適當選擇不溶解於製膜塗料之溶劑之材料即可，作為塑膠材料，可使用聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚萘二甲酸乙二酯等。

【0062】

於溶劑之乾燥時較佳為進行加熱。加熱溫度並無特別限定，自抑制著色之觀點而言，較佳為200℃以下，更佳為180℃以下。於溶劑之乾燥時，亦可階段性地使加熱溫度上升。亦可於減壓下進行溶劑之乾燥。上述之聚醯亞胺樹脂可溶於二氯甲烷等低沸點溶劑，因此即便於200℃以下之加熱下，亦可容易地減少殘存溶劑。

【0063】

聚醯亞胺膜之殘存溶劑量(相對於膜之質量之膜中所含之溶劑之質量)較佳為1.5%以下，更佳為1.0%以下。若殘存溶劑量為該範圍，則有聚醯亞胺膜之機械強度提高之傾向。

【0064】

聚醯亞胺膜之厚度並無特別限定，可根據用途而適當設定。聚醯亞胺膜之厚度例如為5~100 μm左右。於顯示器之覆蓋窗材料等要求耐衝擊性之用途中，聚醯亞胺膜之厚度較佳為30 μm以上，更佳為35 μm以上，進而較佳為40 μm以上。本發明之聚醯亞胺膜即便於膜厚較厚為40 μm以上之情形時，亦具有優異之透明性。自維持優異之透明性之觀點而言，聚醯亞胺膜之厚度較佳為90 μm以下，更佳為85 μm以下。

【0065】

[聚醯亞胺膜之特性]

聚醯亞胺膜之黃度(YI)較佳為3.0以下，更佳為2.5以下。於黃度為3.0以下之情形時，膜不著色為黃色，可較佳地用作顯示器用等之膜。

【0066】

聚醯亞胺膜之全光線透過率較佳為80%以上，更佳為85%以上。又，聚醯亞胺膜之波長400 nm下之透光率較佳為35%以上，進而較佳為40%以上。聚醯亞胺膜之拉伸彈性模數較佳為4.9 GPa以上，更佳為5.0 GPa以上，進而較佳為5.2 GPa以上。

【0067】

自防止由捲對捲搬送時之與輥之接觸、或卷取時之膜彼此之接觸所導致之膜之損傷之觀點而言，聚醯亞胺膜之鉛筆硬度較佳為HB以上，更佳為F以上。於聚醯亞胺膜用於顯示器之覆蓋窗等之情形時，由於要求對來自外部之接觸之耐擦傷性，故而聚醯亞胺膜之鉛筆硬度較佳為H以上。

【0068】

[聚醯亞胺膜之用途]

本發明之聚醯亞胺膜之黃度較小，透明性較高，可較佳地用作顯示器材料。尤其是，機械強度較高之聚醯亞胺膜可應用於顯示器之覆蓋窗等表面構件。本發明之聚醯亞胺膜於實際應用時，可於表面設置抗靜電層、易接著層、硬塗層、抗反射層等。

[實施例]

【0069】

以下，基於實施例及比較例，對本發明具體地進行說明。再者，本發明並未限定於下述實施例。

【0070】

[聚醯胺酸溶液之製備]

<無規體之聚合：實施例3、10~12、比較例1、7、8>

於可分離式燒瓶中投入N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑，一面於氮氣氛圍下攪拌，一面投入表1之組成A所示之莫耳比之二胺及酸二酐，於氮氣氛圍下攪拌5小時，獲得固形物成分濃度為18%之聚醯胺酸溶液。

【0071】

<嵌段體之聚合：實施例1、2、4~9、比較例2~6>

於可分離式燒瓶中投入N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑，一面於氮氣氛圍下攪拌，一面投入表1之組成A所示之莫耳比之二胺及酸二酐，於氮氣氛圍下攪拌10小時，合成低聚物。其後，按表1之組成B所示之莫耳比投入二胺及酸二酐，於氮氣氛圍下攪拌規定時間後進行聚合，獲得固形物成分濃度為18%之聚醯胺酸溶液。

【0072】

表1所示之原料單體之簡稱如下所述。

TMHQ：對伸苯基雙偏苯三甲酸二酐

TAHMBP：雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-羧酸)2,2',3,3',5,5'-六甲基聯苯-4,4'-二酯

6FDA：2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

CBDA：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺

3,3'-DDS：3,3'-二胺基二苯基砒

4,4'-DDS：4,4'-二胺基二苯基砜

【0073】

[醯亞胺化、聚醯亞胺樹脂之單離、及聚醯亞胺溶液之製備]

於聚醯胺酸溶液100 g中添加作為醯亞胺化觸媒之吡啶5.5 g，使其完全分散，其後添加乙酸酐8 g，於90℃下攪拌3小時，進行醯亞胺化。對於溶液未凝膠化者，一面攪拌冷卻至室溫之溶液，一面以2~3滴/秒之速度滴加2-丙醇(以下記載為「IPA」)100 g，使聚醯亞胺析出。進而，添加150 g之IPA，攪拌30分鐘左右後，使用桐山漏斗進行抽氣過濾。將所得之固體藉由100 g之IPA洗淨。於反覆進行6次洗淨作業後，藉由設定為120℃之真空烘箱乾燥8小時，獲得聚醯亞胺樹脂。再者，於比較例1~5中，於醯亞胺化之中途溶液黏度急遽上升而凝膠化，因此無法獲得聚醯亞胺溶液。因此，於該等比較例中，不實施後續之操作及評價。

【0074】

於上述所得之聚醯亞胺樹脂1 g中添加二氯甲烷(DCM)9 g，於室溫下攪拌12小時後，藉由目視確認溶解殘留物之有無，藉此對聚醯亞胺樹脂之DCM溶解性進行評價。將獲得目視下為透明之溶液者設為DCM「可溶」，將以固形物成分之形式確認到溶解殘留物者設為DCM「不溶」。再者，對於醯亞胺化時發生凝膠化者，於表1中記載為「凝膠化」。

【0075】

[聚醯亞胺膜之製作]

將聚醯亞胺樹脂溶解於二氯甲烷(以下記載為「DCM」)中，獲得固形物成分濃度為10重量%之聚醯亞胺溶液。使用棒式塗佈機將聚醯亞胺溶液塗佈於無鹼玻璃板，於大氣氛圍下於40℃下加熱60分鐘、於80℃下加

熱30分鐘、於150°C下加熱30分鐘、於170°C下加熱30分鐘而去除溶劑，獲得表1所示之厚度之聚醯亞胺膜。再者，由於比較例8之聚醯亞胺樹脂不溶解於DCM，故而使用將聚醯亞胺樹脂溶解於甲基乙基酮(MEK)中而成之聚醯亞胺溶液製作膜。

【0076】

[聚醯亞胺膜之評價]

(拉伸彈性模數)

測定使用島津製作所製造之「AUTOGRAPH AGS-X」於以下之條件下測定。樣品測定範圍：寬度10 mm、夾具間距離100 mm、拉伸速度：20.0 mm/min、測定溫度：23°C。樣品使用於23°C/55%RH下靜置1天並調濕而得者。

【0077】

(黃度)

使用3 cm見方尺寸之樣品，藉由Suga Test Instruments製造之分光測色計「SC-P」測定黃度(YI)。

【0078】

(鉛筆硬度)

藉由JIS K-5600-5-4「鉛筆刮痕試驗」，測定膜之鉛筆硬度。

【0079】

(400 nm下之透過率)

使用日本分光公司製造之紫外可見分光光度計「V-560」，測定膜之300~800 nm下之透光率，讀取400 nm之波長下之透光率。

【0080】

(全光線透過率)

使用 Suga Test Instruments 製造之霧度計「HZ-V3」，藉由 JIS K7361-1 所記載之方法進行測定。

【0081】

(殘存溶劑量)

將 1,3-二氧雜環戊烷約 8.9 g 作為溶劑，溶解聚醯亞胺膜約 0.1 g 及作為內部標準物質之二乙二醇丁基甲基醚(DEGBME)約 1 g，而製備測定用試樣。使用氣相層析裝置(GC，島津製作所公司製造)對該溶液進行測定，由 GC 峰面積及製備濃度求出聚醯亞胺膜中所含之殘存溶劑量(DCM 或 MEK)。

【0082】

將上述之實施例及比較例之聚醯亞胺樹脂之組成(聚醯胺酸之聚合中之酸二酐及二胺之添加量之莫耳比)、對 DCM 之溶解性、膜之製膜所用之溶劑、以及聚醯亞胺膜之評價結果表示於表 1。

【0083】

[表1]

				實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8		
聚合物序列				嵌段	嵌段	無規	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	無規	無規	無規	無規	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	無規	無規		
組成	A	二胺	TFMB	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	100	70	100	90	90	60	90	100	100	70		
			3,3'-DDS	-	3.3	10	-	-	-	-	-	-	3.3	10	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30
		酸二酐	TAHMBP	50	50	50	50	45	50	50	40	40	40	40	70	70	50	50	35	25	-	45	100	-	
			TMHQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
			BPDA	-	-	-	-	15	15	15	20	20	20	15	15	40	30	30	25	15	25	-	-	-	
			CBDA	30	30	30	30	20	15	15	20	20	20	15	15	10	-	15	-	15	-	-	-	60	
			6FDA	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	20											40
	B	二胺	TFMB	-	-	/	-	-	-	-	-	-	/	/	/	/	10	10	10		-	/	/		
			3,3'-DDS	10	6.7	/	-	10	10	-	10	6.7	/	/	/	/	-	-	30	10	-	/	/		
			4,4'-DDS	-	-	/	10	-	-	10	-	-	/	/	/	/	-	-	-	-	-	/	/		
		酸二酐	6FDA	20	20	/	20	20	20	20	20	20	/	/	/	20	20	50	20	30	/	/			
	DCM溶解性				可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	凝膠化	凝膠化	凝膠化	凝膠化	凝膠化	可溶	可溶	不溶	
	製膜用溶劑				DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	/	/	/	/	/	DCM	DCM	MEK
	膜特性	膜厚	mm	56	54	50	50	50	49	51	50	50	50	54	55	/	/	/	/	/	/	54	50	49	
拉伸彈性模數		GPa	5.7	5.5	5.1	5.6	5.2	5.4	5.2	5.6	5.2	5.0	5.3	5.0	/	/	/	/	/	/	4.6	4.8	4.1		
鉛筆硬度		-	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	3H	4H	3H	/	/	/	/	/	3H	4H	3H		
YI		-	2.3	2.3	2.1	2.3	2.2	2.5	2.4	2.3	2.3	2.2	2.8	2.7	/	/	/	/	/	/	2.7	2.6	1.9		
400 nm下之透過率		%	58.2	60.3	62.1	60.4	52.5	51.9	51.1	50.0	51.1	51.7	45.7	46.6	/	/	/	/	/	/	45.1	51.2	81.7		
全光線透過率		%	89.5	89.8	89.5	89.5	89.5	89.3	89.3	89.2	89.2	89.3	89.1	88.8	/	/	/	/	/	/	89.1	89.2	91.0		
殘存溶劑量		%	N.D.	N.D.	0.1	0.2	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	0.1	0.2	N.D.	0.1	/	/	/	/	/	/	0.6	0.1	2.8		

【0084】

如表1所示，可知於實施例1~12中，聚醯亞胺顯示DCM可溶性，聚醯亞胺膜顯示5 GPa以上之拉伸彈性模數，可兼具優異之機械強度與透明性。

【0085】

於CBDA相對於酸二酐總量之量為10 mol%之比較例1中，聚醯亞胺之溶劑溶解性較低，於醯亞胺化時溶液發生凝膠化，因此無法使聚醯亞胺樹脂單離。於未使用CBDA之比較例2、以及TAHMBP之量為35 mol%之比較例3及TAHMBP之量為25 mol%之比較例4中，亦與比較例1同樣地，於醯亞胺化時發生凝膠化。

【0086】

於使用作為偏苯三甲酸二酐酯之TMHQ作為酸二酐之比較例5中，於醯亞胺化時亦發生凝膠化。自實施例6與比較例5之對比可知，包含來自作為於聯苯之苯環上具有取代基之酸二酐之TAHMBP之結構之聚醯亞胺具有優異之溶劑可溶性。

【0087】

於使用CBDA與6FDA之組合作為酸二酐之比較例8中，雖於醯亞胺化時不發生凝膠化，但所單離之聚醯亞胺不顯示DCM溶解性。將MEK作為溶劑製膜而得之比較例8之聚醯亞胺膜雖顯示優異之透明性，但拉伸彈性模數為4.1 GPa，與實施例相比機械強度較差。又，於比較例8中，MEK之殘存溶劑量為2.8%，與使用DCM之其他例相比，殘存溶劑量變大。於比較例8中，由於無法使用作為低沸點溶劑之DCM，故而不易獲得殘存溶劑量較少之聚醯亞胺膜，減少殘存溶劑量需要延長加熱時間，聚醯

亞胺膜之生產性不易提高。

【0088】

於比較例6及比較例7中，雖未使用CBDA作為酸二酐，但增大TAHMBP及6FDA之導入比率，因此可獲得可溶於DCM之聚醯亞胺樹脂。然而，比較例6、7之聚醯亞胺膜之拉伸彈性模數低於5 GPa，機械強度不充分。

【0089】

自以上之結果可知，按規定之比率包含經氟烷基取代之聯苯胺作為二胺成分、包含於苯環上具有取代基之聯苯酚與偏苯三甲酸二酐之酯及具有環丁烷結構之酸二酐作為酸二酐之聚醯亞胺可溶於DCM等低沸點溶劑，因此可容易地製作殘存溶劑量較少之膜，且可兼具聚醯亞胺膜之機械特性與透明性。

【0090】

自實施例1、2與實施例3之對比、及實施例8、9與實施例10之對比可知，具有嵌段結構之聚醯亞胺與同一組成之無規結構之聚醯亞胺相比，顯示較高之彈性模數。尤其是，於形成僅包含TFMB作為二胺成分之嵌段之實施例1及實施例8中，可見聚醯亞胺膜之拉伸彈性模數提高之傾向。

【發明申請專利範圍】

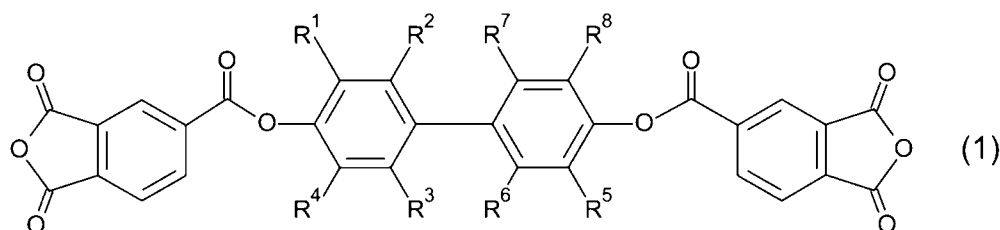
【請求項1】

一種聚醯亞胺樹脂，其係具有來自酸二酐之結構及來自二胺之結構者，且

作為上述二胺，相對於二胺總量100 mol%，包含經氟烷基取代之聯苯胺40~100 mol%，

作為上述酸二酐，相對於酸二酐總量100 mol%，包含通式(1)所表示之酸二酐40~65 mol%、具有環丁烷結構之酸二酐15~60 mol%、以及選自由2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐及3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐所組成之群之1種以上，

[化1]

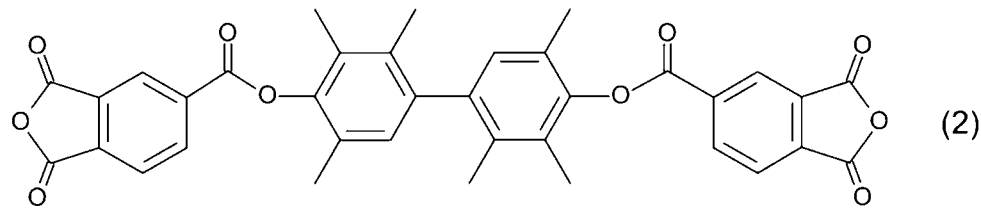


於通式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~20之烷基、或碳原子數1~20之全氟烷基， $R^1 \sim R^4$ 中之1個以上及 $R^5 \sim R^8$ 中之1個以上為碳原子數1~20之烷基、或碳原子數1~20之氟烷基。

【請求項2】

如請求項1之聚醯亞胺樹脂，其中上述通式(1)所表示之酸二酐係式(2)所表示之化合物，

[化2]



【請求項3】

如請求項1或2之聚醯亞胺樹脂，其中上述具有環丁烷結構之酸二酐係1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐。

【請求項4】

如請求項1或2之聚醯亞胺樹脂，其中上述經氟烷基取代之聯苯胺係2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺。

【請求項5】

如請求項1或2之聚醯亞胺樹脂，其中作為上述二胺，進而包含二胺基二苯基砵5~40 mol%。

【請求項6】

一種聚醯亞胺樹脂之製造方法，其係如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺樹脂之製造方法，且

於溶劑中使上述二胺與上述酸二酐反應而製備聚醯胺酸溶液，

於上述聚醯胺酸溶液中添加脫水劑及醯亞胺化觸媒，使聚醯胺酸進行醯亞胺化。

【請求項7】

如請求項6之聚醯亞胺樹脂之製造方法，其中進而將於有機溶劑中溶解有聚醯亞胺之聚醯亞胺溶液與聚醯亞胺之不良溶劑混合，使聚醯亞胺樹脂析出。

【請求項8】

如請求項6或7之聚醯亞胺樹脂之製造方法，其中

第2頁(發明申請專利範圍)

於上述聚醯胺酸溶液之製備中，

(A)使酸二酐及二胺之任一者過量而進行反應，藉此調整酸酐末端或胺末端之低聚物，

(B)以二胺之總添加量與酸二酐之總添加量為等莫耳量之方式添加二胺及酸二酐之剩餘部分而進行後聚合。

【請求項9】

如請求項6或7之聚醯亞胺樹脂之製造方法，其中

於上述聚醯胺酸溶液之製備中，

使上述二胺之總量及上述酸二酐總量之任一者溶解或分散於有機溶劑中後，添加另一者。

【請求項10】

一種聚醯亞胺膜，其包含如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺樹脂。

【請求項11】

如請求項10之聚醯亞胺膜，其拉伸彈性模數為5.0 GPa以上。

【請求項12】

如請求項10或11之聚醯亞胺膜，其鉛筆硬度為H以上。

【請求項13】

如請求項10或11之聚醯亞胺膜，其黃度為3.0以下。

【請求項14】

一種聚醯亞胺膜之製造方法，其係將如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺樹脂溶解於包含二氯甲烷之溶劑中而成之聚醯亞胺溶液塗佈於基材，並去除上述溶劑。