



(21)申請案號：108139961 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08G73/02 (2006.01) C08G73/10 (2006.01)
C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2018/11/05 南韓 10-2018-0134755
2018/12/03 南韓 10-2018-0153911
2019/02/01 南韓 10-2019-0014022
2019/03/26 南韓 10-2019-0034611
2019/10/11 南韓 10-2019-0125890
2019/10/31 南韓 10-2019-0137544
2019/10/31 南韓 10-2019-0137545

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：崔日煥 CHOI, IL HWAN (KR) ； 太泳智 TAE, YOUNG JI (KR) ； 朴諄龍 PARK, SOONYONG (KR) ； 朴永錫 PARK, YOUNGSEOK (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

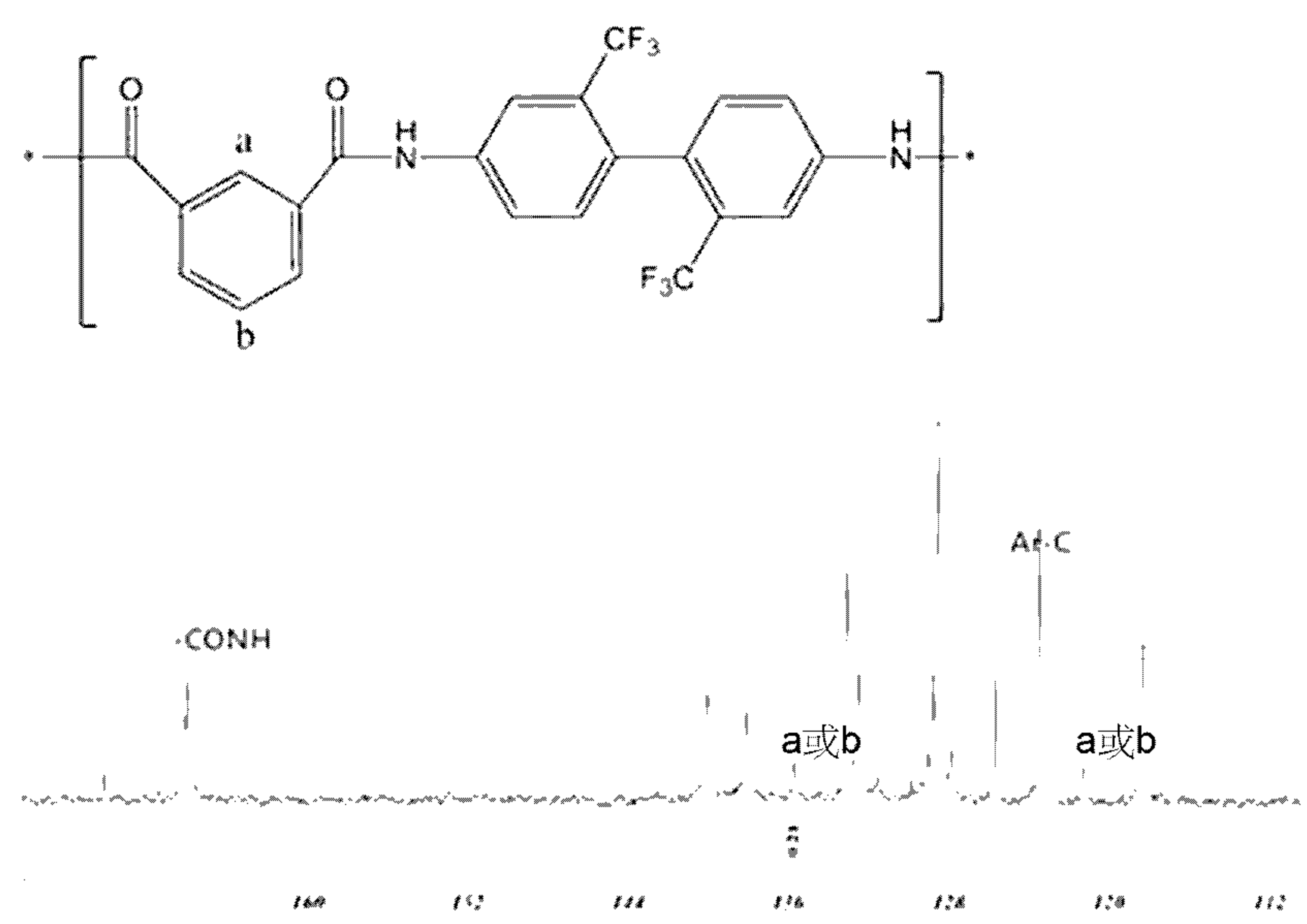
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 59 頁

(54)名稱
聚醯胺樹脂及其製造方法、以及包含其的聚醯胺膜及樹脂疊層

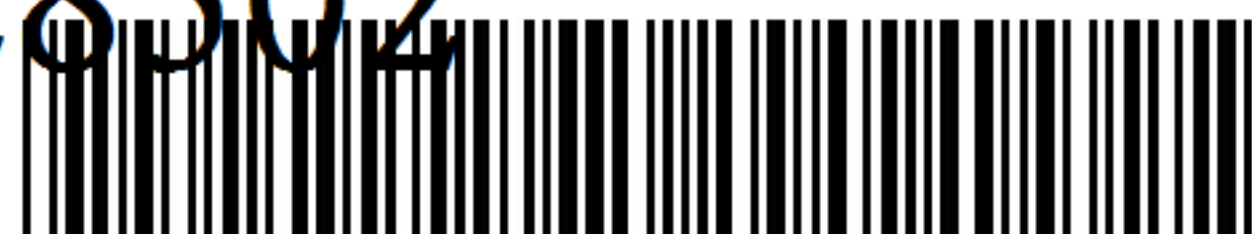
(57)摘要
本發明是有關於一種主鏈具有將兩個聚醯胺鏈段以交替方式鏈接的結構的聚醯胺樹脂、一種聚醯胺樹脂的製備方法、以及包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

The present invention relates to a polyamide resin having a main chain having a structure in which two polyamide segments are linked in an alternating way, a preparation method thereof, and a polyamide film and resin laminate including the same.

指定代表圖：



【圖1】



202028302

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚醯胺樹脂及其製造方法、以及包含其的聚醯胺醯亞胺及樹脂疊層

【英文發明名稱】 POLYAMIDE RESIN, MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, AND POLYAMIDEIMIDE FILM AND RESIN LAMINATE COMPRISING THE SAME

【中文】本發明是有關於一種主鏈具有將兩個聚醯胺鏈段以交替方式鏈接的結構的聚醯胺樹脂、一種聚醯胺樹脂的製備方法、以及包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

【英文】 The present invention relates to a polyamide resin having a main chain having a structure in which two polyamide segments are linked in an alternating way, a preparation method thereof, and a polyamide film and resin laminate including the same.

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯胺樹脂及其製造方法、以及包含其的聚醯胺醯亞胺及樹脂疊層

【英文發明名稱】 POLYAMIDE RESIN, MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, AND POLYAMIDEIMIDE FILM AND RESIN LAMINATE COMPRISING THE SAME

[相關申請案的交叉參考]

【0001】 本申請案主張在韓國智慧財產局中於 2018 年 11 月 5 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2018-0134755 號、於 2018 年 12 月 3 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2018-0153911 號、於 2019 年 2 月 1 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0014022 號、於 2019 年 3 月 26 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0034611 號、於 2019 年 10 月 11 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0125890 號、於 2019 年 10 月 31 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0137544 號及於 2019 年 10 月 31 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0137545 號的優先權權益，所述韓國專利申請案的揭露內容全文併入本案供參考。

【技術領域】

【0002】 本發明是有關於一種能夠達成極佳的機械性質且具有改善的透明度的聚醯胺樹脂、一種製備聚醯胺樹脂的方法、以及一種包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

【先前技術】

【0003】 芳香族聚醯亞胺樹脂是主要具有非晶結構的聚合物，且因其剛性鏈結構而表現出極佳的耐熱性、耐化學性、電性質及尺寸穩定性。因此，該些聚醯亞胺樹脂被廣泛用作電氣/電子材料。

【0004】 然而，聚醯亞胺樹脂在其使用方面具有諸多限制，此乃因聚醯亞胺樹脂可能因存在於醯亞胺鏈中的 π 電子的電荷轉移錯合物（charge-transfer complex，CTC）的形成而顯現出深棕色，且難以確保透明度。在聚醯亞胺膜包含聚醯亞胺樹脂的情形中，聚醯亞胺膜的缺點在於表面容易被劃刻，且耐劃刻性非常弱。

【0005】 為解決聚醯亞胺樹脂的以上限制，已積極開展關於在其中引入醯胺基的聚醯胺樹脂的研究。醯胺結構會引發分子間或分子內氫鍵結，從而使得藉由例如氫鍵結等相互作用提高耐劃刻性。

【0006】 然而，由於用於聚醯胺樹脂合成的對苯二甲醯氯（terephthaloyl chloride，TPC）或間苯二甲醯氯（isophthaloyl chloride，IPC）的溶解度、反應性（空間位阻）及反應速率的差異，衍生自對苯二甲醯氯的醯胺重複單元及衍生自間苯二甲醯氯的醯胺重複單元不形成嵌段（block），且難以理想地或替代地聚合。

【0007】 因此，存在以下限制：當衍生自對醯氯單體的醯胺重複單元的嵌段形成且聚醯胺樹脂的結晶度增加時，透明度由於霧度（haze）而變差。

【0008】 此外，由於用於聚醯胺樹脂合成的單體在溶解於溶劑中的狀態下實行聚合反應，因此水分或者在溶劑中的混合所造成的

劣化使最終合成的聚醯胺樹脂的分子量難以確保達到充足水準。

【0009】 因此，不斷需要開發一種能夠同時達成透明度及機械性質的聚醯胺樹脂。

【發明內容】

[技術問題]

【0010】 本發明的目的是提供一種能夠達成極佳的機械性質且具有改善的透明度的聚醯胺樹脂。

【0011】 本發明的另一目的是提供一種用於對前述聚醯胺樹脂進行合成的聚醯胺樹脂的製備方法。

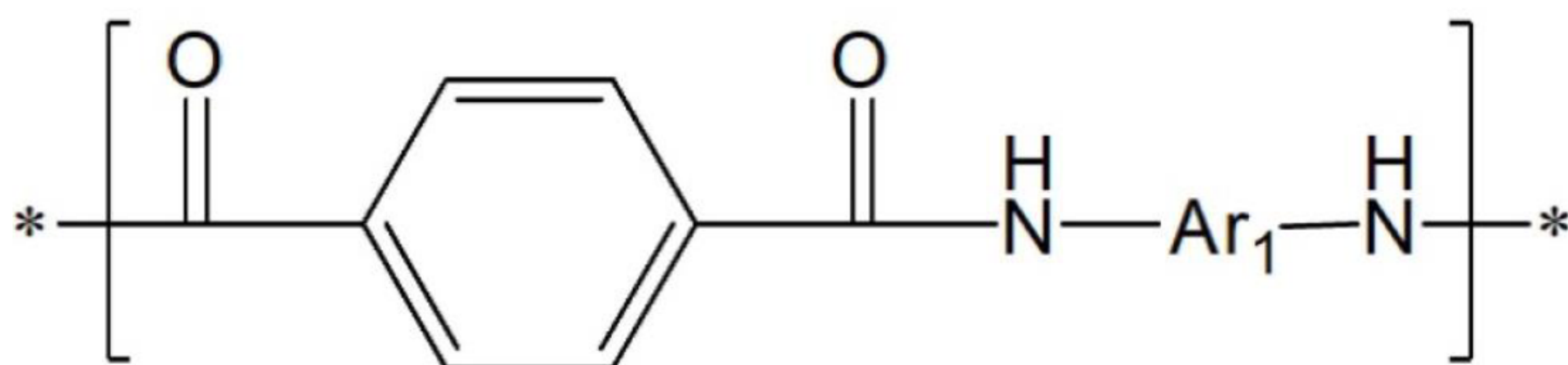
【0012】 本發明的又一目的是提供一種使用前述聚醯胺樹脂的聚合物膜及樹脂疊層。

[技術解決方案]

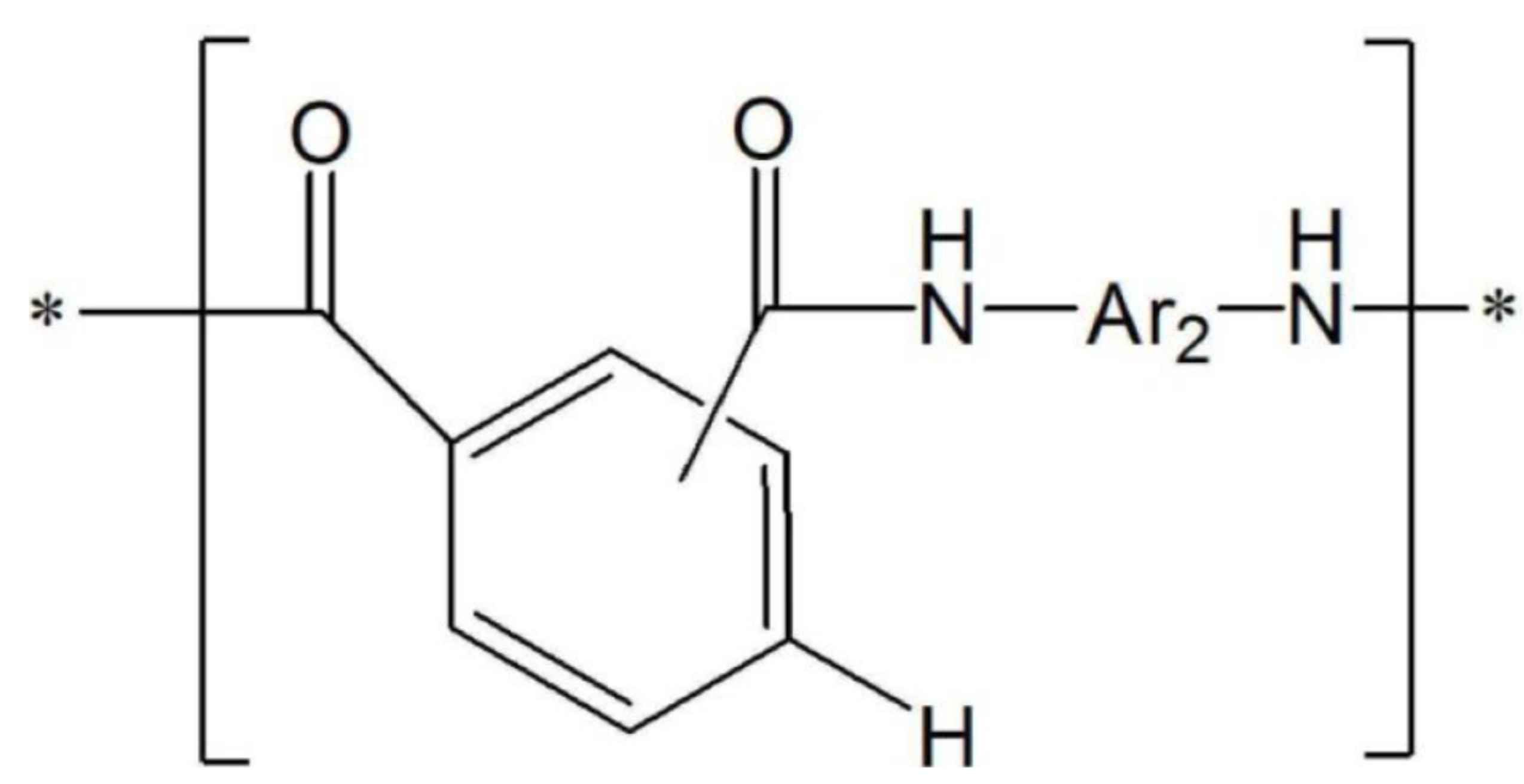
【0013】 為達成以上目的，本發明的一個態樣提供一種聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0014】

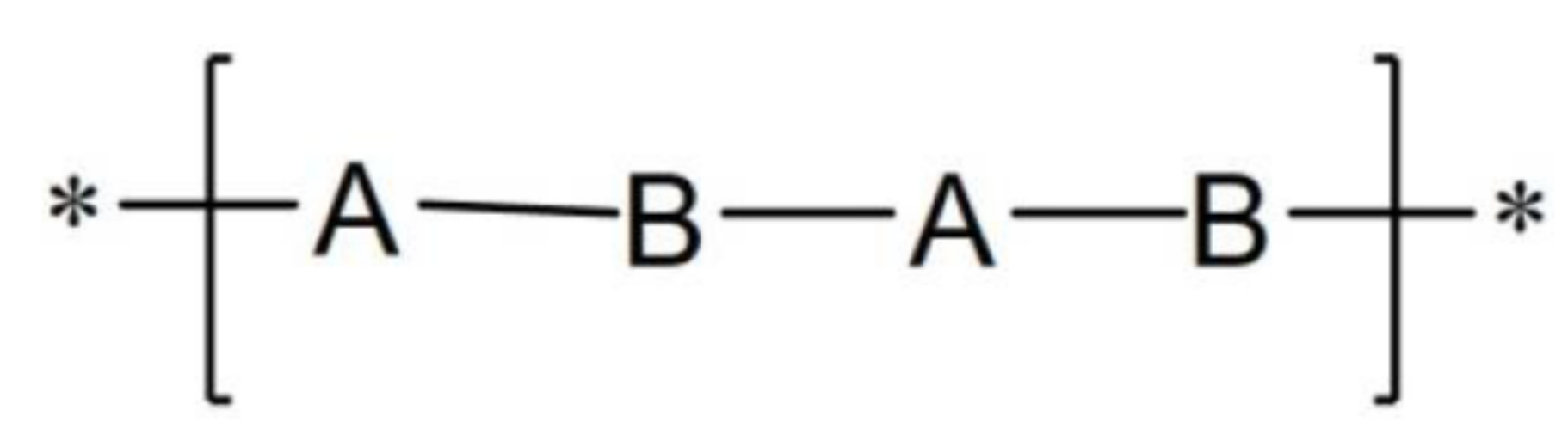
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]

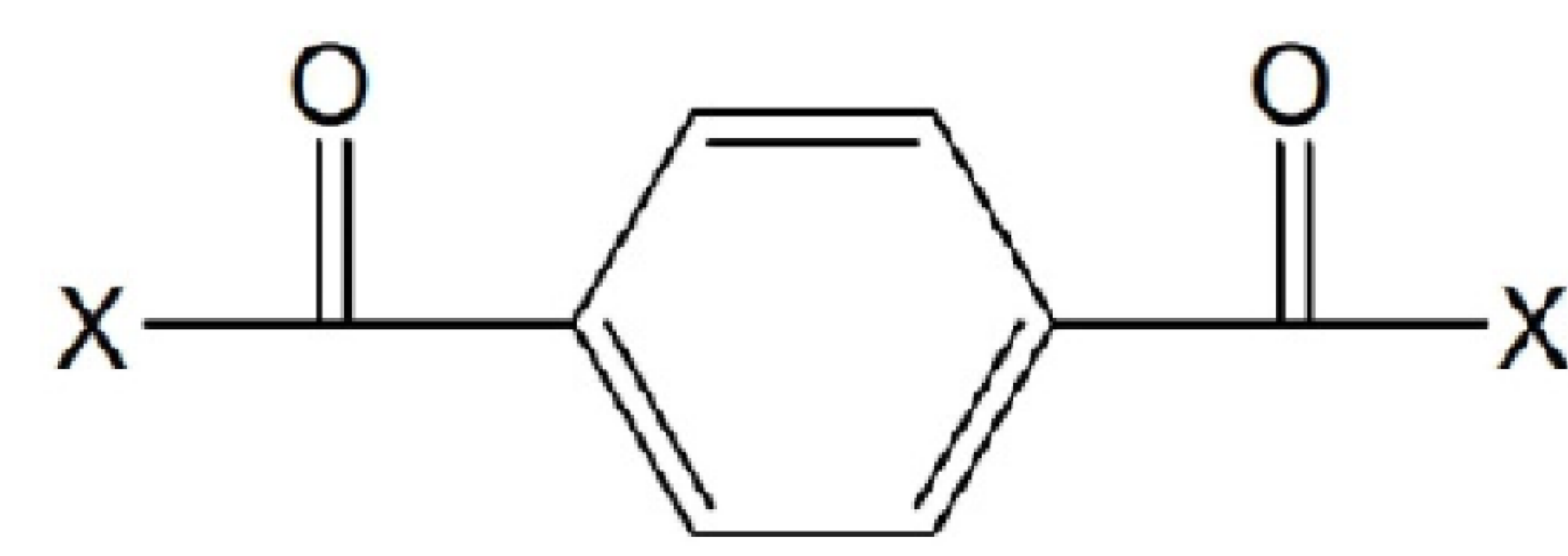


在化學式 1 至化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且在化學式 3 中，A 是第一聚醯胺鏈段，且 B 是第二聚醯胺鏈段。

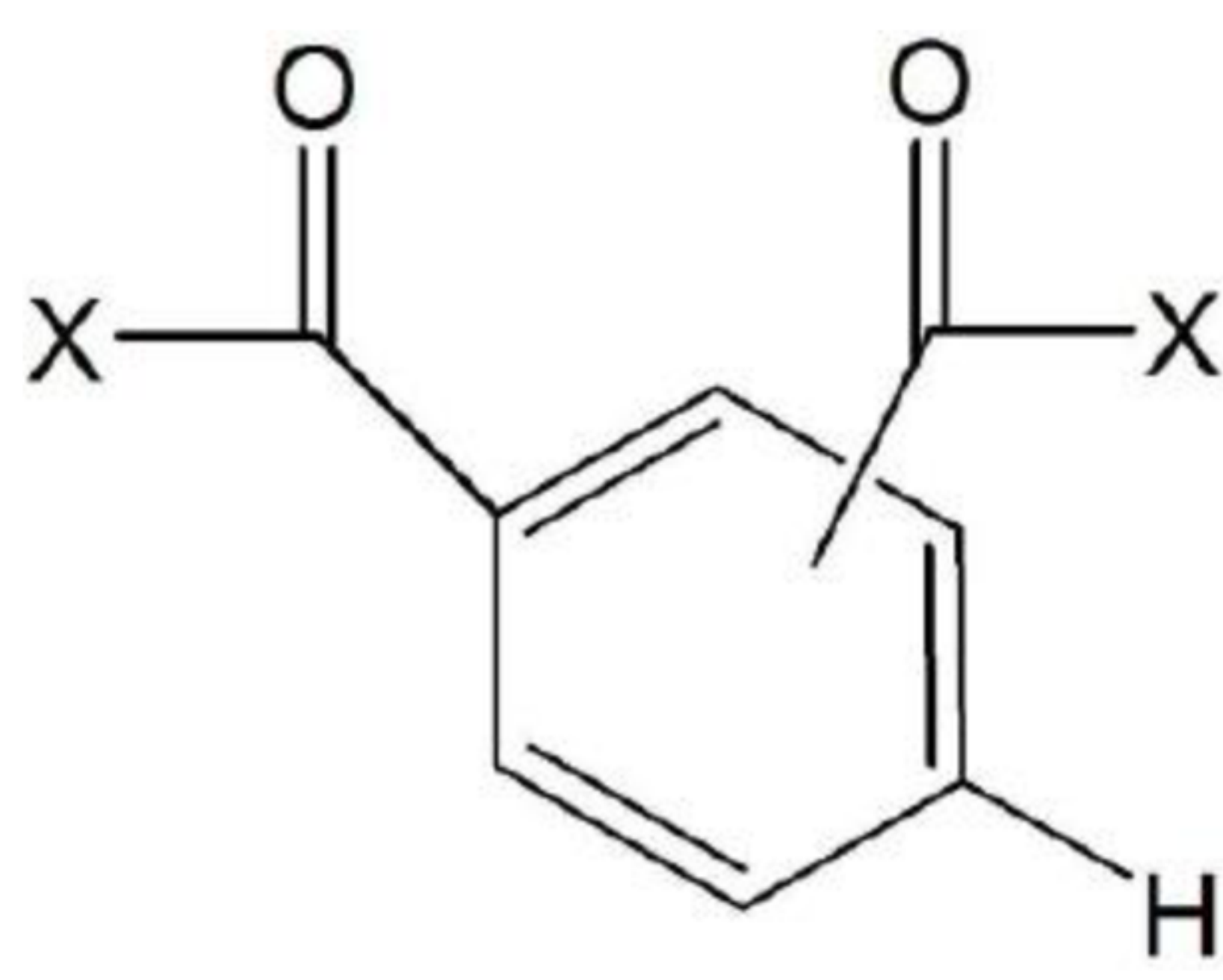
【0015】 本發明的另一態樣提供一種製備聚醯胺樹脂的方法，所述方法包括：對由以下化學式 7 表示的化合物與由以下化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟；以及使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟。

【0016】

[化學式 7]



[化學式 8]



在化學式 7 至化學式 8 中，X 是鹵素或羥基。

【0017】 本發明的另一態樣提供一種聚合物膜，所述聚合物膜包含聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0018】 本發明的又一態樣提供一種樹脂疊層，所述樹脂疊層包括：基底，包含聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段，所述第一聚醯胺鏈段包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段，所述第二聚醯胺鏈段包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈；以及硬塗層，形成於基底的至少一側上。

【0019】 在下文中，將更詳細地闡述根據本發明具體實施例的一種聚醯胺樹脂、一種聚醯胺樹脂的製備方法、以及一種包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

I. 聚醯胺樹脂

【0020】 根據本發明的一個實施例，可提供一種聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0021】 本發明者藉由實驗發現，由於如在一個實施例的聚醯胺樹脂中一樣，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈，因此可使聚醯胺樹脂內的第一聚醯胺鏈段（其為由衍生自對苯二甲醯氯的重複單元構成的聚合物嵌段）的長度增長最小化且使聚醯胺樹脂的結晶度降低，從而實施透明的聚醯胺樹脂。基於此種發現完成了本發明。

【0022】 具體而言，在聚醯胺樹脂的主鏈中，第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈，第一聚醯胺鏈段包括衍生自 1,4-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，第二聚醯胺鏈段包括衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元或者衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的重複單元。即，第二聚醯胺鏈段位於第一聚醯胺鏈段之間，且可用於抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長。

【0023】 當以此種方式抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長時，可在降低晶體性質的同時顯著降低聚醯胺樹脂的霧度值，藉此達成極佳的透明度。

【0024】 另一方面，「在聚醯胺樹脂的主鏈中，衍生自對苯二甲醯氯或對苯二甲酸的第一聚醯胺鏈段及衍生自間苯二甲醯氯、間苯二甲酸或鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸的第二聚醯胺鏈段可交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈」被視為歸因於在下文中所述本發明的聚醯胺樹脂的製備方法中形成熔融捏合錯合物（melt-kneaded complex）。

【0025】 在下文中，將更詳細地闡述本發明的實施例。

【0026】 除非另有明確說明，否則本文中所使用的術語可定義如下。

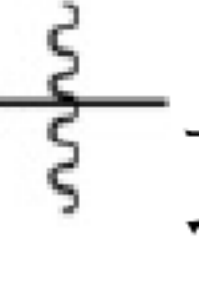
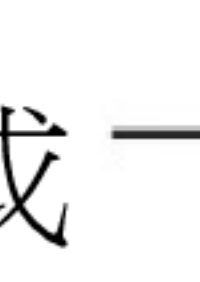
【0027】 在說明書通篇中，當一個部件「包括」一個構成元件時，除非另有具體闡述，否則此並不意味著排除另一構成元件，而是意味著可更包括另一構成元件。

【0028】 在本說明書中，取代基的實例如下所述，但不限於此。

【0029】 本文中所使用的用語「經取代」意指化合物中代替氫原子的其他官能基被鍵結，且待取代位置不受限制，只要所述位置是氫原子被取代的位置（即，取代基可被取代的位置）即可，且當二或更多個氫原子被取代時，所述二或更多個取代基可彼此相同或彼此不同。

【0030】 本文中所使用的用語「經取代或未經取代的」意指未經

選自由以下組成的群組中的一或多個取代基取代或者經所述一或多個取代基取代：氬；鹵素基；氰基；硝基；羥基；羰基；酯基；醯亞胺基；醯胺基；一級胺基；羧基；磺酸基；磺醯胺基；氧化膦基；烷氧基；芳氧基；烷基硫氧基；芳基硫氧基；烷基磺酸氧基；芳基磺酸氧基；矽烷基；硼基；烷基；鹵代烷基；環烷基；烯基；芳基；芳烷基；芳烯基；烷基芳基；烷氧基矽烷基；芳基膦基；或含有 N 原子、O 原子及 S 原子中的至少一者的雜環基，抑或未經以上所例示取代基中與二或更多個取代基鏈接的取代基取代或經所述取代基取代。舉例而言，「與二或更多個取代基鏈接的取代基」可為聯苯基。即，聯苯基亦可為芳基，或者可被解釋為與兩個苯基鏈接的取代基。較佳地，鹵代烷基可用作取代基，且鹵代烷基的實例包括三氟甲基。

【0031】 本文中所使用的記法  或  意指鏈接至另一取代基的鍵，直接鍵結意指在表示為 L 的部分中不存在其他原子的情形。

【0032】 在本說明書中，烷基是衍生自烷烴的單價官能基，且可為直鏈或支鏈。直鏈烷基的碳原子數並無特別限制，但是較佳為 1 至 20。此外，支鏈烷基的碳原子數為 3 至 20。烷基的具體實例包括甲基、乙基、丙基、正丙基、異丙基、丁基、正丁基、異丁基、第三丁基、第二丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、戊基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、己基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基己基、辛基、正辛基、第三辛基、1-甲基庚基、2-乙基

己基、2-丙基戊基、正壬基、2,2-二甲基庚基、1-乙基-丙基、1,1-二甲基-丙基、異己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基、2,6-二甲基庚烷-4-基等，但並非僅限於此。

【0033】 在本說明書中，芳基是衍生自芳烴的單價官能基，且並無特別限制，但是較佳地具有 6 至 20 個碳原子，且可為單環芳基或多環芳基。單環芳基可包括但不限於苯基、聯苯基、三聯苯基等。多環芳基可包括但不限於萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthracenyl)、菲基 (phenanthryl)、芘基 (pyrenyl)、芘基 (perylene)、蒽基 (chrysenyl)、芴基 (fluorenyl) 等。芳基可為經取代或未經取代的。

【0034】 在本說明書中，伸芳基是衍生自芳烴的二價官能基，且除伸芳基是二價官能基以外，可應用對如上定義的芳基的說明。舉例而言，伸芳基可為伸苯基、伸聯苯基、三伸聯苯基、萘基、芴基、芘基、菲基、芘基、稠四苯基 (tetracenyl)、蒽基等。伸芳基可為經取代或未經取代的。

【0035】 在本說明書中，雜芳基包括除碳以外的一或多個原子，即一或多個雜原子，且具體而言，雜原子可包括選自由 O、N、Se 及 S 等組成的群組的一或多個原子。雜芳基的碳原子數並無特別限制，但是較佳地為 4 至 20，且雜芳基可為單環或多環的。雜環基的實例包括噻吩基 (thiophene group)、呋喃基 (furan group)、吡咯基 (pyrrole group)、咪唑基 (imidazolyl group)、噻唑基 (thiazolyl group)、噁唑基 (oxazolyl group)、噁二唑基 (oxadiazolyl

group)、吡啶基 (pyridyl group)、聯吡啶基 (bipyridyl group)、
 嘧啶基 (pyrimidyl group)、三嗪基 (triazinyl group)、三唑基
 (triazolyl group)、吡啶基 (acridyl group)、噻嗪基 (pyridazinyl
 group)、吡嗪基 (pyrazinyl group)、喹啉基 (quinolinyl group)、
 喹唑啉基 (quinazolinyl group)、喹噁啉基 (quinoxalinyl group)、
 呋嗪基 (phthalazinyl group)、吡啶並嘧啶基 (pyridopyrimidyl
 group)、吡啶並吡嗪基 (pyridopyrazinyl group)、吡嗪並吡嗪基
 (pyrazinopyrazinyl group)、異喹啉基 (isoquinolinyl group)、吲
 哚基 (indolyl group)、咔唑基 (carbazolyl group)、苯並噁唑基
 (benzoxazolyl group)、苯並咪唑基 (benzimidazolyl group)、苯
 並噻唑基 (benzothiazolyl group)、苯並呋嗪基 (benzocarbazolyl
 group)、苯並噻吩基 (benzothiophene group)、二苯並噻吩基
 (dibenzothiophene group)、苯並呋喃基 (benzofuranyl group)、
 啡啉基 (phenanthrolinyl group)(啡啉 (phenanthroline))、噻唑基
 (thiazolyl group)、異噁唑基 (isoxazolyl group)、噁二唑基
 (oxadiazolyl group)、噻二唑基 (thiadiazolyl group)、苯並噻唑
 基 (benzothiazolyl group)、啡噻嗪基 (phenothiazinyl group)、氮
 丙啶基 (aziridyl group)、氮雜吲哚基 (azaindolyl group)、異吲哚
 基 (isoindolyl group)、吲唑基 (indazolyl group)、嘌呤基 (purine
 group)(嘌呤 (purine))、喋啶基 (pteridyl group)(喋啶
 (pteridine))、β- 呋啉基 (beta-carboline group)、萘啶基
 (naphthyridyl group)(萘啶 (naphthyridine))、三吡啶基

(ter-pyridyl group)、啡嗪基 (phenaziny group)、咪唑並吡啶基 (imidazopyridyl group)、吡咯並吡啶基 (pyrpyridyl group)、氮呋基 (azepine group)、吡唑基 (pyrazolyl group)、二苯並呋喃基 (dibenzofuranyl group) 等，但並非僅限於此。雜芳基可為經取代或未經取代的。

【0036】 在本說明書中，伸雜芳基具有 2 至 20 個、或 2 至 10 個或 6 至 20 個碳原子。對於含有 O、N 或 S 作為雜原子的伸芳基，除伸雜芳基是二價官能基以外，可應用對如上定義的雜芳基的說明。伸雜芳基可為經取代或未經取代的。

【0037】 在本說明書中，鹵素的實例包括氟、氯、溴或碘。

【0038】 聚醯胺樹脂可包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段。

【0039】 在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 彼此相同或彼此不同，且各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子、經選自由烷基、鹵代烷基及胺基組成的群組的一或多個取代基取代的伸芳基。更佳地，其可為 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-伸聯苯基。

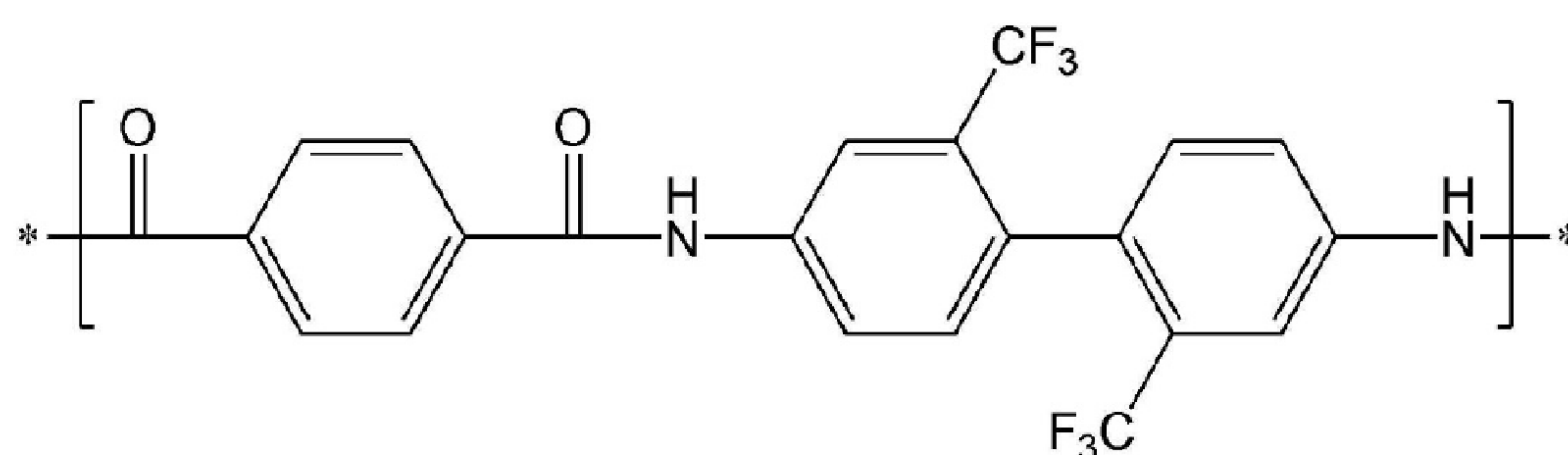
【0040】 更具體而言，在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 可為衍生自芳香族二胺單體的二價有機官能基。所述芳香族二胺單體的具體實例包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-伸聯苯基二胺 (2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB)、2,2'-二

甲基-4,4'-二胺基聯苯胺 (2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine)、4,4'-二胺基二苯基磺 (4,4'-diaminodiphenyl sulfone)、4,4'-(9-伸芴基)二苯胺 (4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline)、雙 (4-(4-胺基苯氧基)苯基)磺 (bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone)、2,2',5,5'-四氯聯苯胺 (2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine)、2,7-二胺基芴 (2,7-diaminofluorene)、4,4'-二胺基八氟基聯苯基 (4,4'-diaminooctafluorobiphenyl)、間苯二胺 (m-phenylenediamine)、對苯二胺 (p-phenylenediamine)、4,4'-氧基二苯胺 (4,4'-oxydianiline)、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基 (2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl)、2,2'-雙 [4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷 (2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane)、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯 (1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene) 及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺 (4,4'-diaminobenzanilide)。芳香族二胺單體可為 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 或 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺。

【0041】 第一聚醯胺鏈段可包括由化學式 1 表示的重複單元或者由化學式 1 表示的重複單元構成的嵌段。

【0042】 由化學式 1 表示的重複單元的具體實例包括由以下化學式 1-1 表示的重複單元。

[化學式 1-1]



【0043】 由化學式 1 表示的重複單元是衍生自 1,4-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，具體而言，是藉由對苯二甲醯氯或對苯二甲酸與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的醯胺重複單元。由於線性分子結構，在聚合物中鏈堆砌（chain packing）及配向（alignment）可保持恆定，且聚醯胺膜的表面硬度及機械性質可得到改善。

【0044】 1,4-芳香族二醯基化合物的具體實例包括對苯二甲醯氯或對苯二甲酸。此外，芳香族二胺單體的實例可包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-(9-仲芴基)二苯胺、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基八氟基聯苯基、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-氧基二苯胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、間伸二甲苯基二胺（m-xylylenediamine）、對伸二甲苯基二胺（p-xylylenediamine）及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺。

【0045】 較佳地，1,4-芳香族二醯基化合物可包括對苯二甲醯氯或對苯二甲酸，且芳香族二胺化合物可包括 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺。

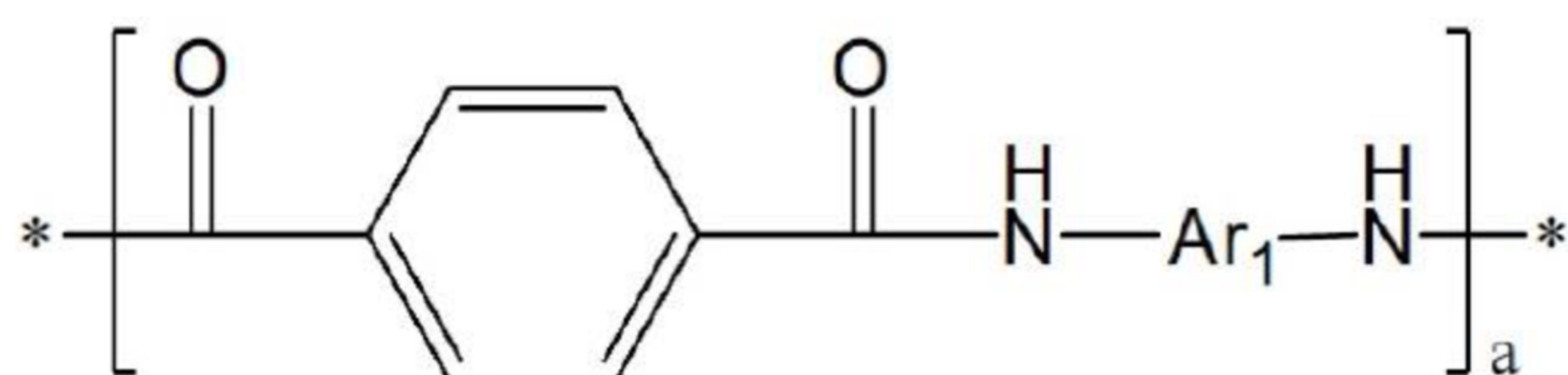
【0046】 第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量（number average molecular weight，Mn）可為 100 克/莫耳（g/mol）或大於 100 克/莫耳且為 5000 克/莫耳或小於 5000 克/莫耳、或 100 克/莫耳或大

於 100 克/莫耳且為 3000 克/莫耳或小於 3000 克/莫耳、或 100 克/莫耳或大於 100 克/莫耳且為 2500 克/莫耳或小於 2500 克/莫耳、或 100 克/莫耳或大於 100 克/莫耳且為 2450 克/莫耳或小於 2450 克/莫耳。當第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量增加超過 5000 克/莫耳時，第一聚醯胺鏈段的鏈變得過長，且因此聚醯胺樹脂的結晶度可能增加。因此，聚醯胺樹脂可能具有高霧度值，且因此其可能難以確保透明度。第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量的量測方法的實例不受限制，但是例如，可藉由小角度 X 射線散射（small-angle X-ray scattering，SAXS）分析來證實第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量。

【0047】 第一聚醯胺鏈段可由以下化學式 5 表示。

【0048】

[化學式 5]



在化學式 5 中，Ar₁是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且 a 是 1 至 5 的整數。在化學式 5 中，當 a 為 1 時，化學式 5 可為由化學式 1 表示的重複單元。在化學式 5 中，當 a 為 2 至 5 時，化學式 5 可為由化學式 1 表示的重複單元構成的嵌段。在化學式 5 中，關於 Ar₁的細節包括以上在化學式 1 中闡述的內容。

【0049】 以聚醯胺樹脂中總共所含有的重複單元計，由化學式 1 表示的重複單元的比率可為 40 莫耳% (mol%) 至 95 莫耳%、50 莫耳%至 95 莫耳%、或 60 莫耳%至 95 莫耳%、或 70 莫耳%至 95 莫耳%、或 50 莫耳%至 90 莫耳%、或 50 莫耳%至 85 莫耳%、或 60 莫耳%至 85 莫耳%、或 70 莫耳%至 85 莫耳%、或 80 莫耳%至 85 莫耳%、或 82 莫耳%至 85 莫耳%。

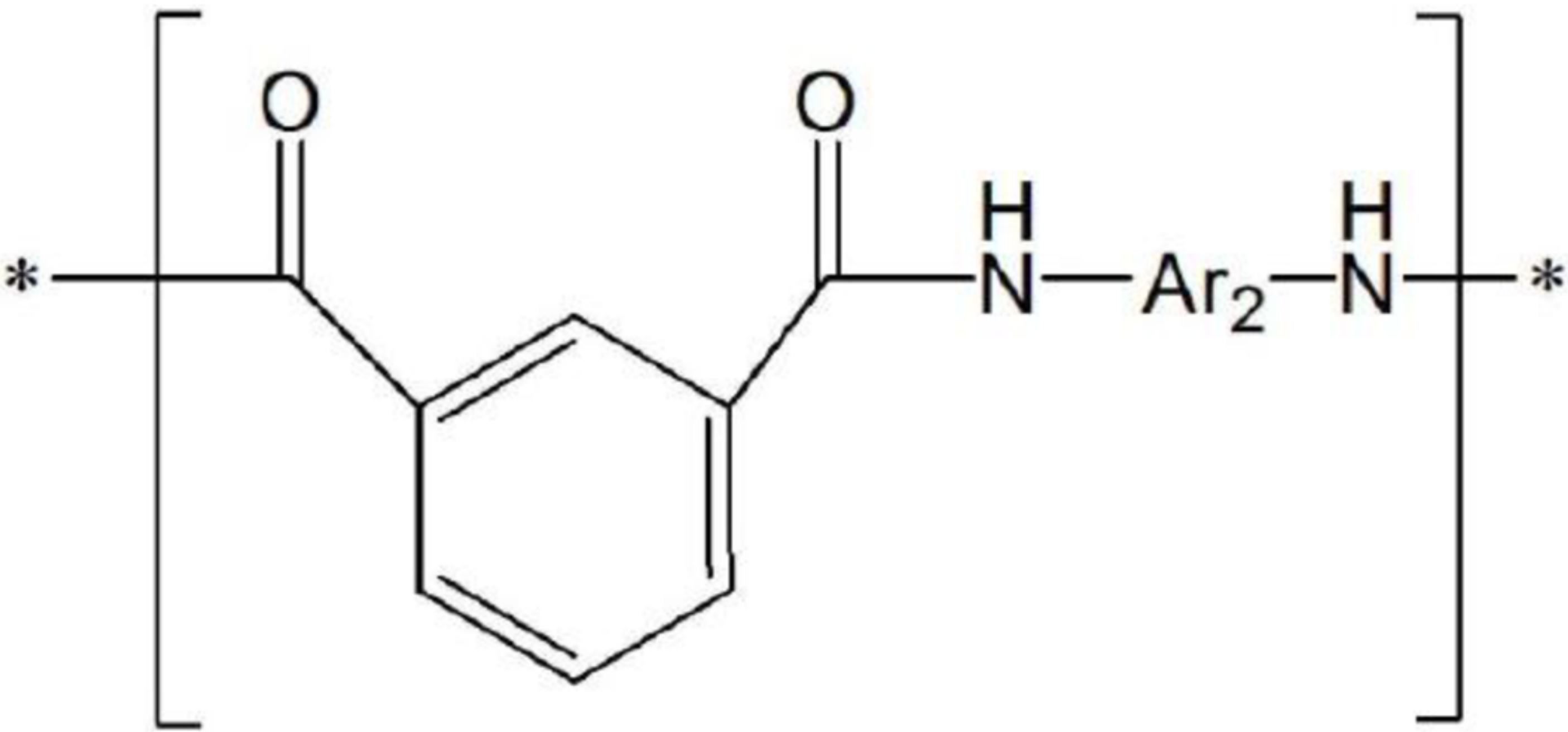
【0050】 藉由此種方式，其中以上述含量包含由化學式 1 表示的重複單元的聚醯胺樹脂可確保充足水平的分子量，藉此確保極佳的機械性質。

【0051】 第二聚醯胺鏈段可包括由化學式 2 表示的重複單元或由化學式 2 表示的重複單元構成的嵌段。由化學式 2 表示的重複單元可包括衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元、或衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的重複單元、或者所述醯胺重複單元與所述重複單元的混合物。

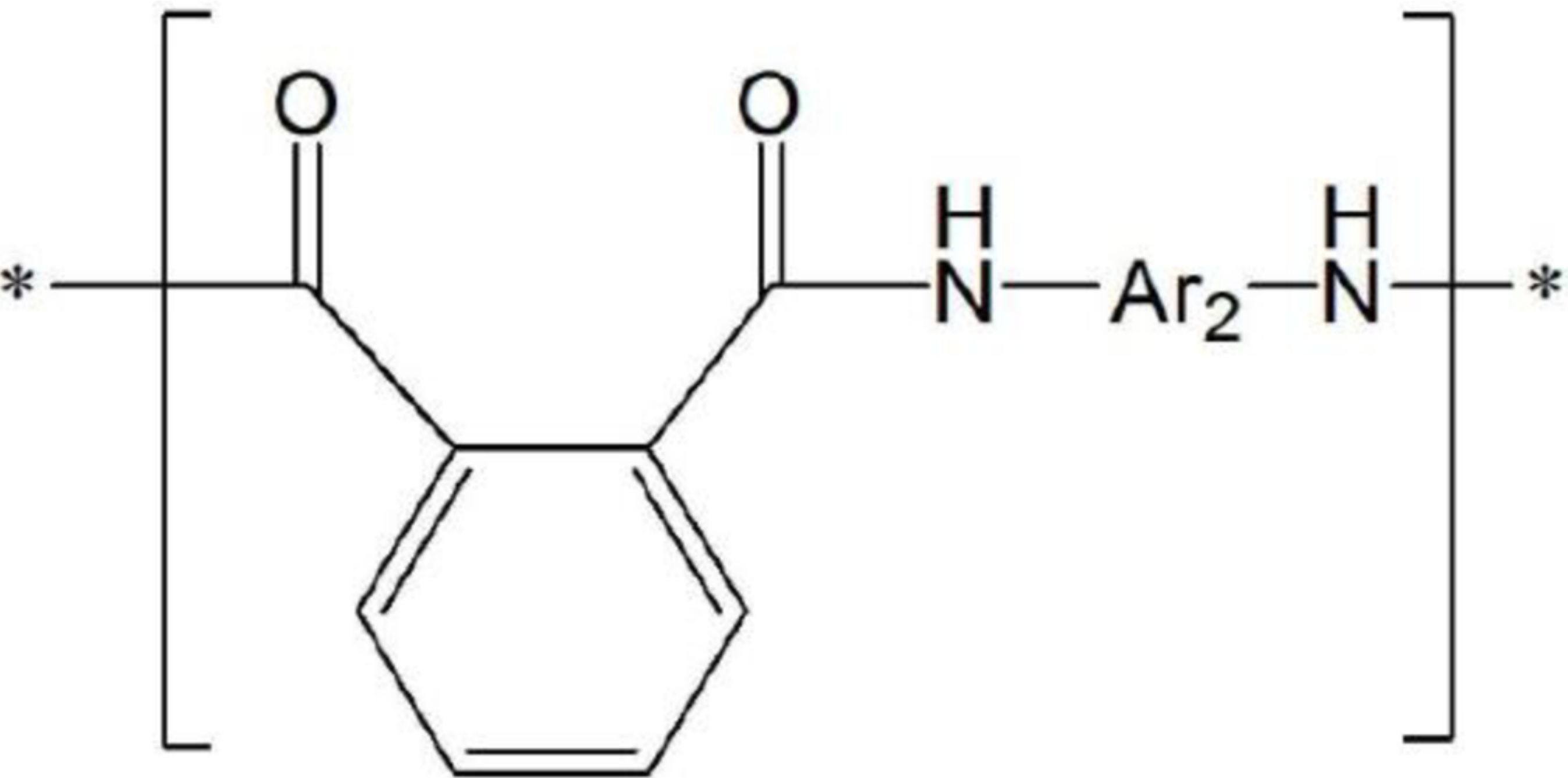
【0052】 更具體而言，由化學式 2 表示的重複單元可包括選自由以下化學式 2-1 表示的重複單元或由化學式 2-2 表示的重複單元的一種類型的重複單元。

【0053】

[化學式 2-1]



[化學式 2-2]



在化學式 2-1 至化學式 2-2 中，Ar₂是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基。關於 Ar₂的細節包括以上在化學式 2 中闡述的內容。

【0054】 由化學式 2-1 表示的重複單元是衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，具體而言是藉由間苯二甲醯氯與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的重複單元，且由化學式 2-2 表示的重複單元是衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，具體而言是藉由鄰苯二甲醯氯與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的重複單元。

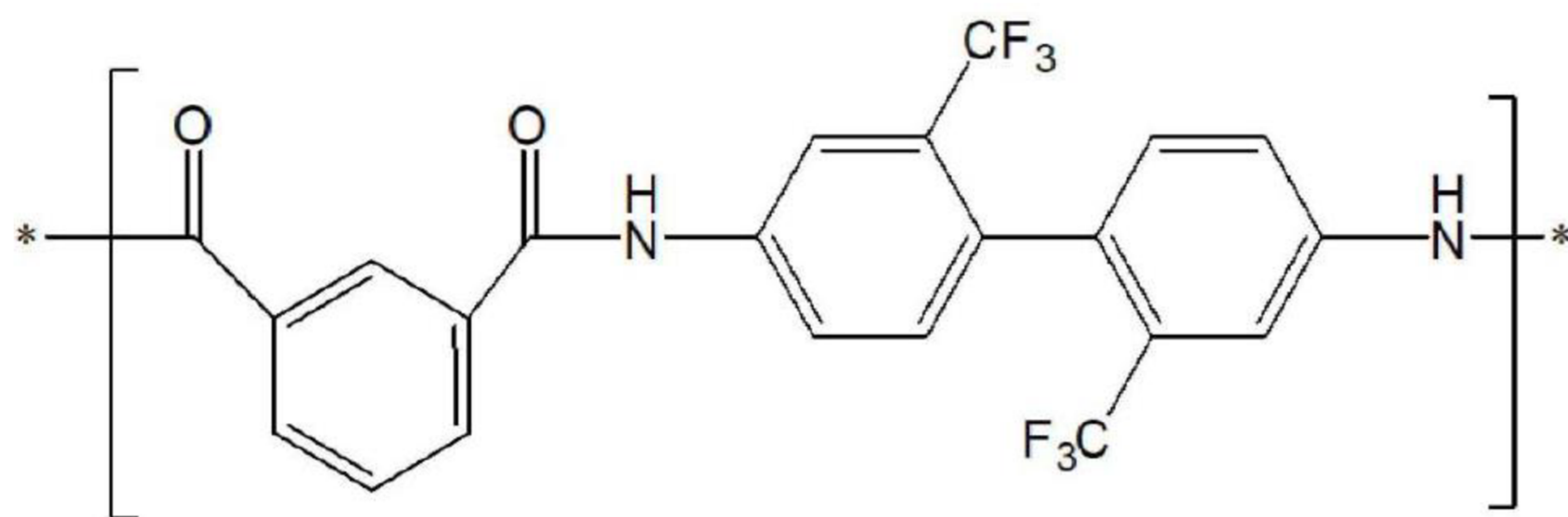
【0055】 1,2-芳香族二醯基化合物的具體實例包括鄰苯二甲醯氯或鄰苯二甲酸。此外，1,3-芳香族二醯基化合物的具體實例包括間

苯二甲醯氯或間苯二甲酸。芳香族二胺單體的實例包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-(9-伸芴基)二苯胺、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基八氟基聯苯基、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-氧基二苯胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、間伸二甲苯基二胺、對伸二甲苯基二胺及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺。

【0056】 較佳地，1,2-芳香族二醯基化合物包括鄰苯二甲醯氯或鄰苯二甲酸，1,3-芳香族二醯基化合物包括間苯二甲醯氯或間苯二甲酸，且芳香族二胺化合物可包括 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺。

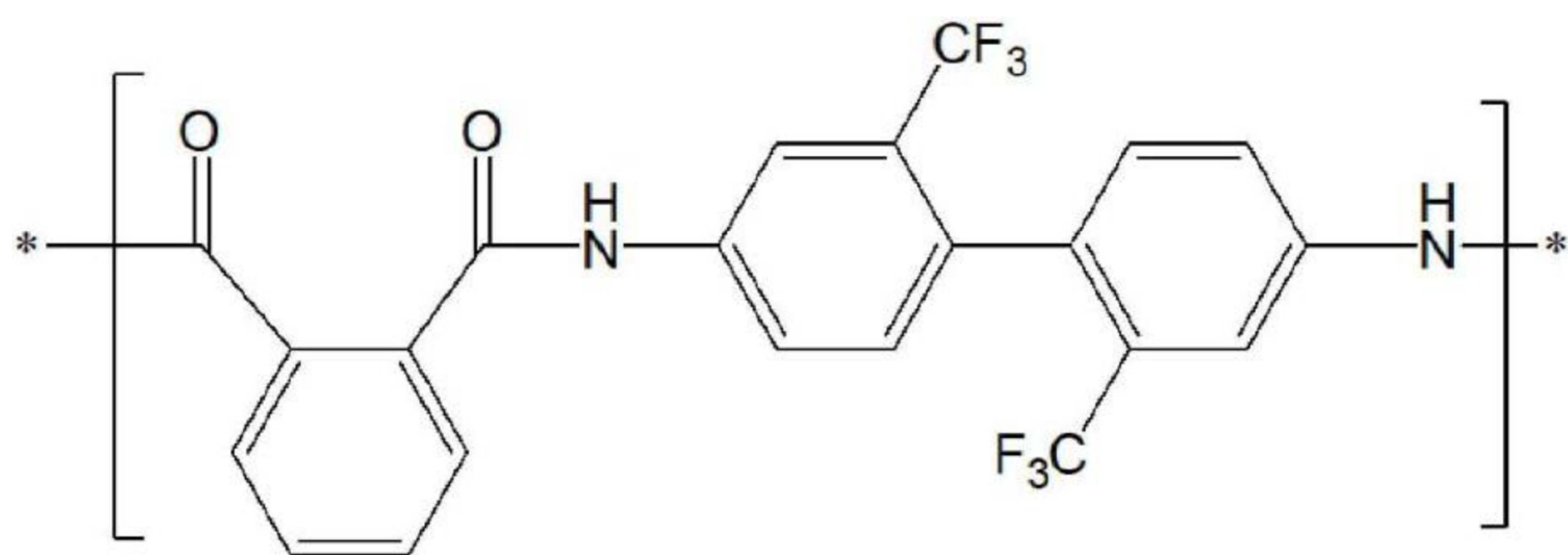
【0057】 由化學式 2-1 表示的重複單元的具體實例包括由以下化學式 2-4 表示的重複單元。

[化學式 2-4]



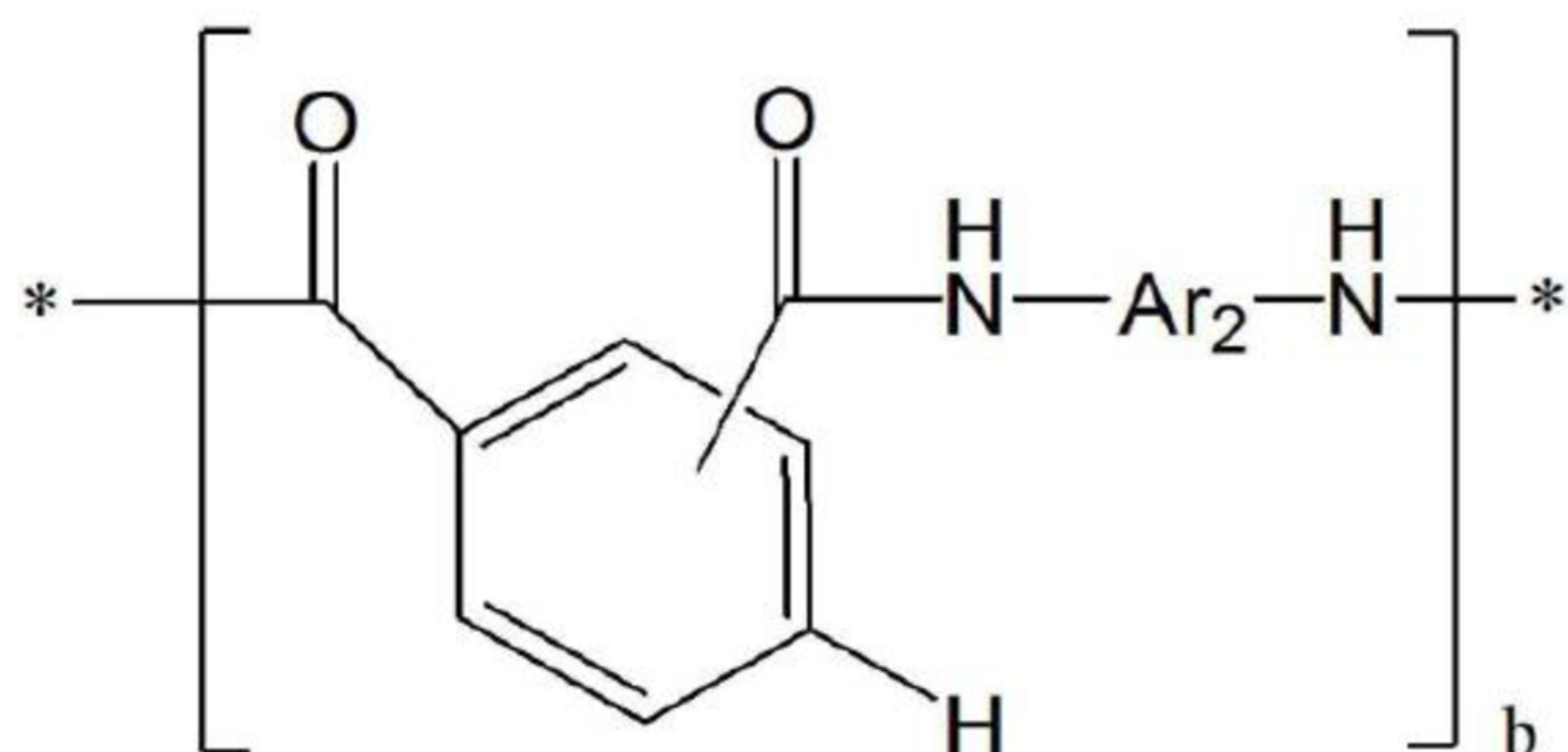
【0058】 由化學式 2-2 表示的重複單元的具體實例包括由以下化學式 2-5 表示的重複單元。

[化學式 2-5]



【0059】 另一方面，第二聚醯胺鏈段可由以下化學式 6 表示。

[化學式 6]



【0060】 在化學式 6 中，每一 Ar_2 獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且 b 是 1 至 3 或 1 至 2 的整數。在化學式 6 中，當 b 為 1 時，化學式 6 可為由化學式 2 表示的重複單元。在化學式 6 中，當 b 為 2 至 3 時，化學式 6 可為由化學式 2 表示的重複單元構成的嵌段。

【0061】 由化學式 2 表示的重複單元是藉由間苯二甲醯氯、間苯二甲酸或鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的重複單元。由於彎曲分子結構，所述重複單元具有干擾聚合物內的鏈堆砌及配向的性質，且可增加聚醯胺樹脂中的非晶區域，且因此改善聚醯胺膜的光學性質及耐折性（folding endurance）。此外，由於此重複單元與由化學式 1 表示的重複單元

一起包含於聚醯胺樹脂中，因此可增加聚醯胺樹脂的分子量。

【0062】 以聚醯胺樹脂中總共所含有的重複單元計，由化學式 2 表示的重複單元的比率可為 5 莫耳%至 60 莫耳%、或 5 莫耳%至 50 莫耳%、或 5 莫耳%至 40 莫耳%、或 5 莫耳%至 30 莫耳%、或 10 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 40 莫耳%、或 15 莫耳%至 30 莫耳%、或 15 莫耳%至 20 莫耳%、或 15 莫耳%至 18 莫耳%。

【0063】 如上所述，其中以上述含量含有由化學式 2 表示的重複單元的聚醯胺樹脂可抑制僅由化學式 1 表示的特定重複單元組成的鏈的長度增長，且因此降低樹脂的結晶度。因此，可具有低霧度值，且因此確保極佳的透明度。

【0064】 更具體而言，以聚醯胺樹脂中總共所含有的重複單元計，由化學式 1 表示的重複單元的含量可為 60 莫耳%至 90 莫耳%、或 70 莫耳%至 95 莫耳%、或 50 莫耳%至 90 莫耳%、或 50 莫耳%至 85 莫耳%、或 60 莫耳%至 85 莫耳%、或 70 莫耳%至 85 莫耳%、或 80 莫耳%至 85 莫耳%、或 82 莫耳%至 85 莫耳%，且由化學式 2 表示的重複單元的含量可為 5 莫耳%至 40 莫耳%、或 5 莫耳%至 30 莫耳%、或 10 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 40 莫耳%、或 15 莫耳%至 30 莫耳%、或 15 莫耳%至 20 莫耳%、或 15 莫耳%至 18 莫耳%。

【0065】 即，聚醯胺樹脂可增加由化學式 1 表示的重複單元的莫耳含量，且因此，由於由化學式 1 表示的重複單元的線性分子結

構而使根據聚合物內的鏈堆砌及配向改善聚醯胺膜的表面硬度及機械性質的效果最大化。此外，儘管由化學式 2 表示的重複單元具有相對低的莫耳含量，然而其可抑制僅由化學式 1 表示的特定重複單元組成的鏈的長度增長，藉此降低樹脂的結晶度。因此，可具有低霧度值，且因此確保極佳的透明度。

【0066】 第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段可形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。即，由化學式 3 表示的重複單元可包含於所述一個實施例的聚醯胺樹脂的主鏈中。

【0067】 具體而言，在聚醯胺樹脂的主鏈中，第一聚醯胺鏈段與第二聚醯胺鏈段可交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈，第一聚醯胺鏈段包括衍生自 1,4-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，第二聚醯胺鏈段包括衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元或衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元。即，第二聚醯胺鏈段位於第一聚醯胺鏈段之間，且可用於抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長。

【0068】 當以此種方式抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長時，可在降低晶體性質的同時顯著降低聚醯胺樹脂的霧度值，藉此達成極佳的透明度。

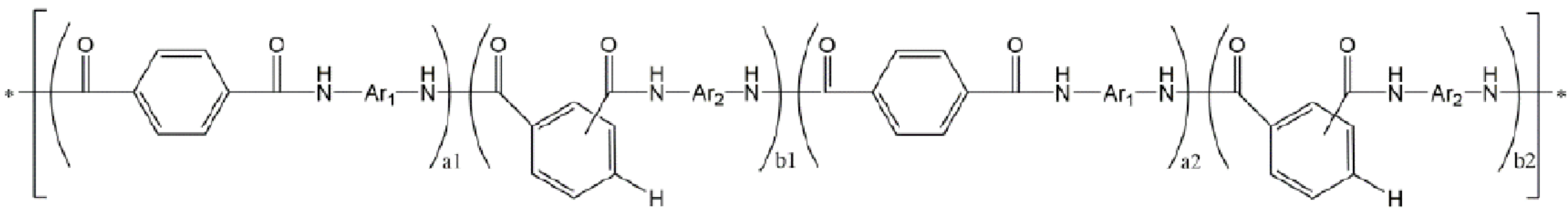
【0069】 另一方面，「在聚醯胺樹脂的主鏈中，包括衍生自對苯二甲醯氯或對苯二甲酸的重複單元的第一聚醯胺鏈段及包括衍生自間苯二甲醯氯、間苯二甲酸或鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸的重

複單元的第二聚醯胺鏈段可交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈」被視為歸因於在下文中所述本發明的聚醯胺樹脂的製備方法中形成熔融捏合錯合物。

【0070】 更具體而言，由化學式 3 表示的交替單元可為由以下化學式 4 表示的重複單元。

【0071】

[化學式 4]



在化學式 4 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，a₁ 及 a₂ 彼此相同或彼此不同，且各自獨立地是 1 至 10 或 1 至 5 的整數，且 b₁ 及 b₂ 彼此相同或彼此不同，且各自獨立地是 1 至 5 或 1 至 3 的整數。

【0072】 可藉由聚醯胺樹脂的霧度值證實，在所述一個實施例的聚醯胺樹脂的主鏈中包括由化學式 3 表示的交替重複單元。更具體而言，可藉由小角度 X 射線散射（SAXS）分析來證實。

【0073】 聚醯胺樹脂的重量平均分子量（weight average molecular weight，M_w）可為 330000 克/莫耳或大於 330000 克/莫耳、420000 克/莫耳或大於 420000 克/莫耳、或 500000 克/莫耳或大於 500000 克/莫耳、或 330000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 500000 克/莫耳至 1000000

克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 800000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 600000 克/莫耳、或 450000 克/莫耳至 550000 克/莫耳。

【0074】 所述聚醯胺樹脂的重量平均分子量被量測為高的原因被視為歸因於在下文中所述本發明另一實施例的聚醯胺樹脂的製備方法中形成熔融捏合錯合物。當重量平均分子量降低至小於 330,000 克/莫耳時，聚醯胺樹脂具有例如可撓性及鉛筆硬度(pencil hardness) 等機械性質降低的問題。

【0075】 聚醯胺樹脂的多分散性指數(polydispersity index , PDI) 可為 3.0 或小於 3.0、或 2.9 或小於 2.9、或 2.8 或小於 2.8、或 1.5 至 3.0、或 1.5 至 2.9、或 1.6 至 2.8、或 1.8 至 2.8。藉由此種窄範圍的多分散性指數，聚醯胺樹脂可改善例如彎折性質或硬度性質等機械性質。當聚醯胺樹脂的多分散性指數超過 3.0 而變得過寬時，存在難以將上述機械性質提高至充足水平的限制。

【0076】 根據美國材料試驗協會(American Society for Testing Material , ASTM) D1003 量測的聚醯胺樹脂的霧度可為 3.0% 或小於 3.0%、或 1.5% 或小於 1.5%、1.00% 或小於 1.00%、或 0.85% 或小於 0.85%、或 0.10% 至 3.0%、或 0.10% 至 1.5%、或 0.10% 至 1.00%、或 0.50% 至 1.00%、或 0.80% 至 1.00%、或 0.81% 至 0.97%。當根據 ASTM D1003 量測的聚醯胺樹脂的霧度增加超過 3.0% 時，不透明度(opacity) 增加，且因此難以確保充足水平的透明度。

【0077】 較佳地，聚醯胺樹脂滿足重量平均分子量為 330000 克/莫耳或大於 330000 克/莫耳、420000 克/莫耳或大於 420000 克/莫耳。

耳、或 500000 克/莫耳或大於 500000 克/莫耳、或 330000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 500000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 800000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 600000 克/莫耳、或 450000 克/莫耳至 550000 克/莫耳，且同時，根據 ASTM D1003 量測的聚醯胺樹脂的霧度可為 3.0%或小於 3.0%、或 1.5%或小於 1.5%、1.00%或小於 1.00%、或 0.85%或小於 0.85%、或 0.10%至 3.0%、或 0.10%至 1.5%、或 0.10%至 1.00%、或 0.50%至 1.00%、或 0.50%至 1.00%、或 0.80%至 1.00%、或 0.81%至 0.97%。

【0078】 聚醯胺樹脂的相對黏度（根據 ASTM D 2196 量測）可為 45000 厘泊(cp)或大於 45000 厘泊、或 60000 厘泊或大於 60000 厘泊、或 45000 厘泊至 500000 厘泊、或 60000 厘泊至 500000 厘泊、或 70000 厘泊至 400000 厘泊、或 80000 厘泊至 300000 厘泊、或 100000 厘泊至 200000 厘泊、或 110000 厘泊至 174000 厘泊。當聚醯胺樹脂的相對黏度（根據 ASTM D 2196 量測）降低至小於 45000 厘泊時，在使用聚醯胺樹脂的膜模製製程中，存在模製可加工性降低且模製製程的效率降低的限制。

II. 製備聚醯胺樹脂的方法

【0079】 根據本發明的另一實施例，可提供一種製備聚醯胺樹脂的方法，所述方法包括：對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟；以及使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟。

【0080】 本發明者藉由實驗發現，當如在製備聚醯胺樹脂的方法中一樣在等於或高於熔點的溫度下將由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物混合時，可藉由由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物的熔融來製備均勻混合的單體錯合物，且當此種錯合物與芳香族二胺單體反應時，衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元或由其構成的嵌段與衍生自由化學式 8 表示的化合物的醯胺重複單元或由其構成的嵌段可交替聚合，藉此完成本發明。

【0081】 即，一個實施例的聚醯胺樹脂可藉由另一實施例的聚醯胺樹脂的製備方法獲得。

【0082】 具體而言，由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物中的每一者由於化學結構差異而在溶解性及反應性方面表現出不同的態樣。因此，即使當由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物被同時加入時，亦存在主要形成衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元且形成長嵌段的限制，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度，且使得難以確保透明度。

【0083】 因此，在聚醯胺樹脂的製備方法中，由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物不是簡單地物理混合，而是藉由在高於每一熔點的溫度下透過熔融捏合形成錯合物，誘導每一單體與芳香族二胺單體相對均勻地反應。

【0084】 同時，當合成現有聚醯胺樹脂時，由於由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物溶解於溶劑中，且接著在溶

液狀態下與芳香族二胺單體反應，因此存在水分或者在溶劑中的混合所造成的劣化使最終合成的聚醯胺樹脂的分子量降低的限制。此外，由於由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物的溶解度不同，因此主要形成衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元且形成長嵌段，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度，且使得難以確保透明度。

【0085】 因此，在聚醯胺樹脂的製備方法中，當藉由在低於每一熔點（ -10°C 至 30°C 、或 0°C 至 30°C 、或 10°C 至 30°C ）的溫度下進行冷卻而使藉由對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合所獲得的錯合物與溶解於有機溶劑中的固體粉末形式的芳香族二胺單體反應時，最終合成的聚醯胺樹脂的分子量被證實得到了提高，且藉由實驗證實極佳的機械性質得到確保。

【0086】 具體而言，根據另一實施例的製備聚醯胺樹脂的方法可包括對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合以及將熔融捏合產物固化以形成錯合物。

【0087】 在由化學式 7 表示的化合物中，X 是鹵素或羥基。較佳地，在化學式 7 中，X 是氯。由化學式 7 表示的化合物的具體實例包括對苯二甲醯氯或對苯二甲酸。

【0088】 由化學式 7 表示的化合物可藉由芳香族二胺單體的醯胺化反應形成由化學式 1 表示的重複單元。由於線性分子結構，在聚合物中鏈堆砌及配向可保持恆定，且聚醯胺膜的表面硬度及機

械性質可得到改善。

【0089】 在由化學式 8 表示的化合物中，X 是鹵素或羥基。較佳地，在化學式 8 中，X 是氯。由化學式 8 表示的化合物的具體實例包括鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸、間苯二甲醯氯或間苯二甲酸。

【0090】 由化學式 8 表示的化合物可藉由芳香族二胺單體的醯胺化反應形成由化學式 2 表示的重複單元。由於彎曲分子結構，所述重複單元具有干擾聚合物內的鏈堆砌及配向的性質，且可增加聚醯胺樹脂中的非晶區域，且因此改善聚醯胺膜的光學性質及耐折性。此外，由於此重複單元與由化學式 1 表示的重複單元一起包含於聚醯胺樹脂中，因此可增加聚醯胺樹脂的分子量。

【0091】 同時，在由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟中，熔融捏合意指在等於或高於熔點的溫度下將由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物混合。

【0092】 藉由此種方式，由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物不是簡單地物理混合，而是藉由在高於每一熔點的溫度下透過熔融捏合形成錯合物，誘導每一單體與芳香族二胺單體相對均勻地反應。

【0093】 由於由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物的溶解度不同，因此主要形成衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元且形成長嵌段，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度，且使得難以確保透明度。因此，為解決該些限制，如在一個實施

例或另一實施例中一樣，第一聚醯胺鏈段與第二聚醯胺鏈段可交替形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0094】 此時，以 100 重量份的由化學式 7 表示的化合物計，由化學式 8 表示的化合物可以 5 重量份至 60 重量份、或 5 重量份至 50 重量份、或 5 重量份至 25 重量份、或 10 重量份至 30 重量份、或 15 重量份至 25 重量份混合。藉此，可達成增加透射率及清晰度的技術效果。當以 100 重量份的由化學式 7 表示的化合物計，由化學式 8 表示的化合物以小於 5 重量份的過小的量混合時，可能出現例如變得不透明及霧度增加等技術問題。當以 100 重量份的由化學式 7 表示的化合物計，由化學式 8 表示的化合物以大於 60 重量份的過高的量混合時，可能出現例如物理性質（硬度、抗拉強度（tensile strength）等）降低等技術問題。

【0095】 此外，在藉由將熔融捏合產物固化來形成錯合物時，固化意指其中呈熔融狀態的熔融捏合產物冷卻至等於或小於熔點的溫度並固化的物理變化。藉此，所形成的錯合物可呈固態。更佳地，錯合物可為藉由附加的研磨製程（grinding process）等獲得的固體粉末。

【0096】 同時，對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟可包括：在 50°C 或高於 50°C 的溫度下將由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物混合的步驟；以及將混合步驟的所得物冷卻的步驟。

【0097】 對苯二甲醯氯的熔點為 81.3°C至 83°C，間苯二甲醯氯的熔點為 43°C至 44°C，且鄰苯二甲醯氯的熔點可為 6°C至 12°C。藉此，當該些材料在 50°C或高於 50°C、或 90°C或高於 90°C、或 50°C至 120°C、或 90°C至 120°C、或 95°C至 110°C、或 100°C至 110°C 的溫度下混合時，熔融捏合可在高於由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物二者的熔點的溫度條件下實行。

【0098】 在將混合步驟的所得物冷卻的步驟中，熔融捏合步驟的所得物被保持在 5°C或低於 5°C、或-10°C至+5°C、或-5°C至+5°C(其為較由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物二者的熔點低的溫度條件)，因此可藉由冷卻獲得更均勻的固體粉末。

【0099】 同時，在將混合步驟的所得物冷卻的步驟之後，所述方法可更包括對冷卻步驟的所得物進行研磨的步驟。藉由研磨步驟，可製備粉末形式的固體錯合物，且在研磨步驟之後獲得的粉末的平均粒度可為 1 毫米至 10 毫米。

【0100】 用於研磨、具有此種粒度的研磨機具體包括角柱磨機 (pin mill)、鎚磨機 (hammer mill)、螺旋磨機 (screw mill)、輥磨機 (roll mill)、盤式磨機 (disc mill)、微動磨機 (jog mill) 或篩 (sieve)、顎式壓碎機 (jaw crusher) 等，但不限於上述實例。

【0101】 藉由此種方式，當由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物的熔融混合物與固體形式 (特別是固體粉末) 的芳香族二胺單體反應時，藉由在低於熔點的溫度下冷卻，由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物由於水分或其在溶劑中

的混合所造成的劣化被最小化，最終合成的聚醯胺樹脂的分子量增加，且藉此可確保聚醯胺樹脂的極佳機械性質。

【0102】 此外，在對由以下化學式 7 表示的化合物與由以下化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟之後，所述根據另一實施例的製備聚醯胺樹脂的方法可包括使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟。

【0103】 使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟中的反應可在惰性氣體下在-25°C至 25°C的溫度條件下或-25°C至 0°C的溫度條件下實行。

【0104】 所述芳香族二胺單體的具體實例包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-(9-伸苐基)二苯胺、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、2,7-二胺基苐、4,4'-二胺基八氟基聯苯基、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-氧基二苯胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、間伸二甲苯基二胺、對伸二甲苯基二胺及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺。

【0105】 更佳地，作為芳香族二胺單體，可使用 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB)、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、間伸二甲苯基二胺或對伸二甲苯基二胺。

【0106】 更具體而言，使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟可包括：將芳香族二胺單體溶解於有機溶劑中以製備二胺溶液的步

驟；以及向二胺溶液中添加錯合物粉末的步驟。

【0107】 在將芳香族二胺單體溶解於有機溶劑中以製備二胺溶液的步驟中，包含於二胺溶液中的芳香族二胺單體可以溶解於有機溶劑中的狀態存在。溶劑的實例並無特別限制，但是例如，可無限制地使用例如 N-甲基甲醯胺（N-methylformamide）、N,N-二甲基甲醯胺（N,N-dimethylformamide，N,N-DMF）、N,N-二乙基甲醯胺（N,N-diethylformamide）、N,N-二甲基乙醯胺（N,N-dimethylacetamide，N,N-DMAc）、N,N-二乙基乙醯胺（N,N-diethylacetamide）、N,N-二甲基丙醯胺（N,N-dimethylpropionamide）、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（3-methoxy-N,N-dimethylpropionamide）、二甲基亞砜（dimethyl sulfoxide）、丙酮（acetone）、N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone）、N-乙基-2-吡咯啉酮（N-ethyl-2-pyrrolidone）、四氫呋喃（tetrahydrofuran）、氯仿（chloroform）、 γ -丁內酯（gamma-butyrolactone）、乳酸乙酯（ethyl lactate）、3-甲氧基丙酸甲酯（methyl 3-methoxypropionate）、甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone）、甲苯（toluene）、二甲苯（xylene）、甲醇（methanol）、乙醇（ethanol）等普通的通用有機溶劑。

【0108】 在向二胺溶液中添加錯合物粉末的步驟中，錯合物粉末將與溶解於二胺溶液中的芳香族二胺單體反應。因此，由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物由於水分或其在溶劑中

的混合所造成的劣化被最小化，最終合成的聚醯胺樹脂的分子量增加，且藉此可確保聚醯胺樹脂的極佳機械性質。

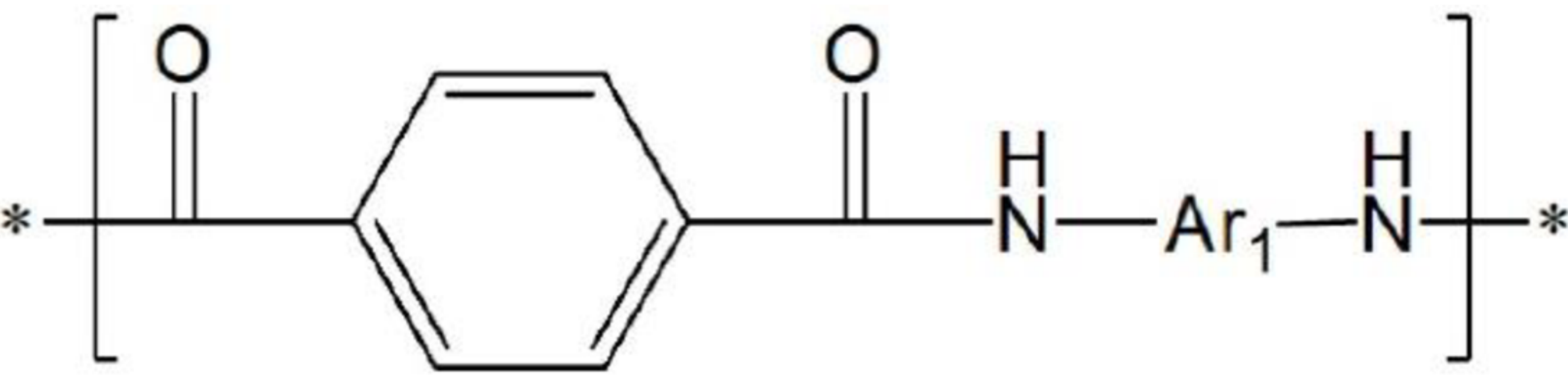
【0109】 在將混合步驟的所得物冷卻的步驟之後，藉由對冷卻步驟的所得物進行研磨的步驟，錯合物粉末可製備粉末形式的固體錯合物。在研磨步驟之後獲得的粉末的平均粒度可為 1 毫米至 10 毫米。

III. 聚合物膜

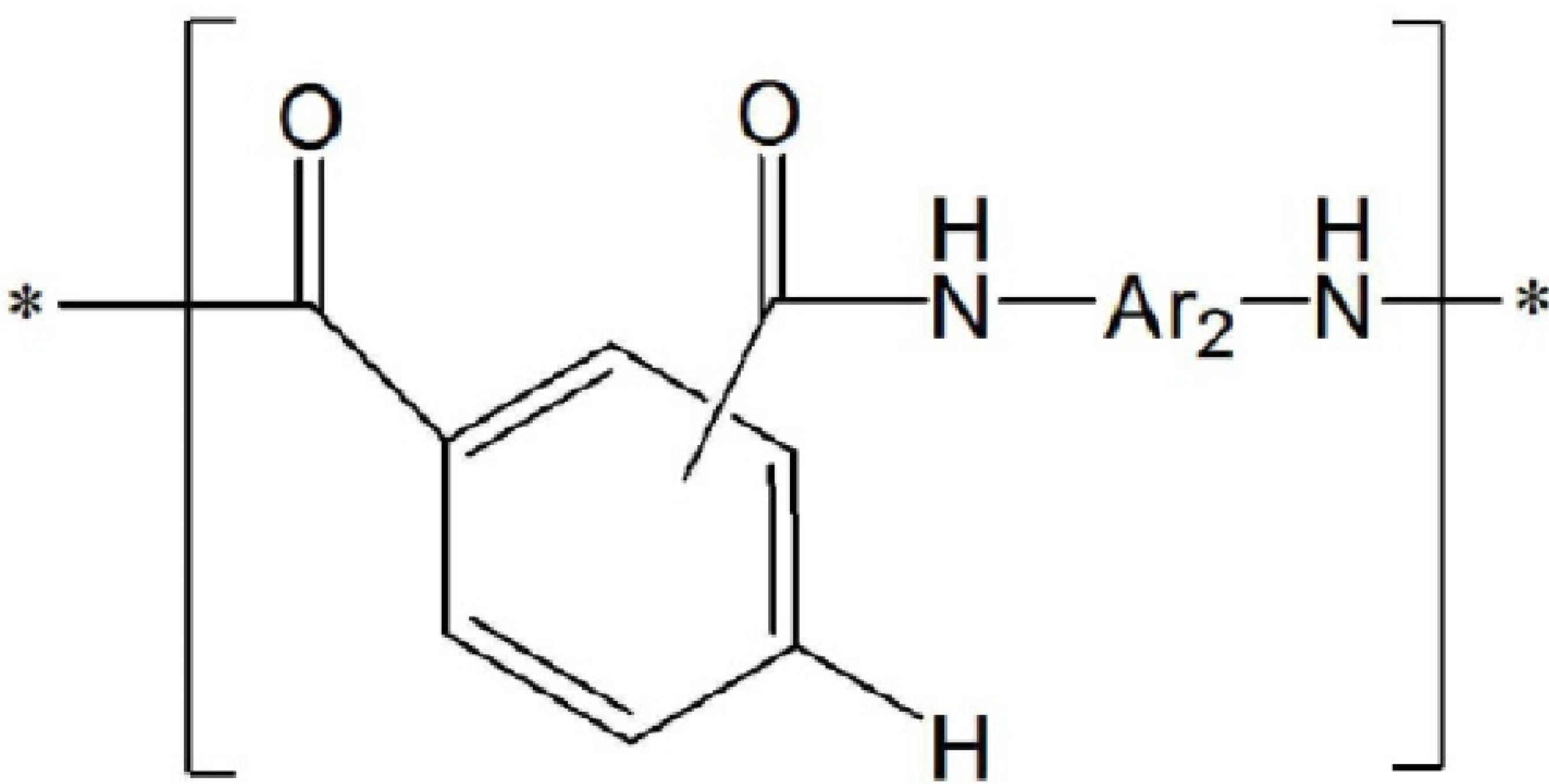
【0110】 根據本發明的另一實施例，可提供一種聚合物膜，所述聚合物膜包含：第一聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0111】

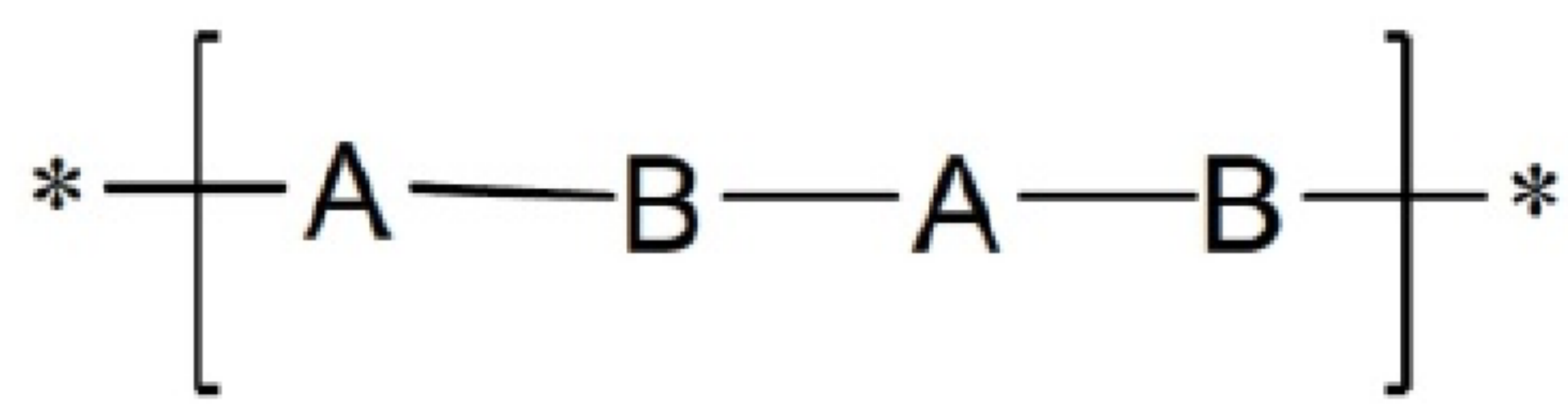
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]



在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且在化學式 3 中，A 是第一聚醯胺鏈段，且 B 是第二聚醯胺鏈段。關於聚醯胺樹脂的細節可包括在所述一個實施例中闡述的所有細節。

【0112】 更具體而言，所述聚合物膜可包含一個實施例的聚醯胺樹脂或其固化產物。固化產物意指藉由所述一個實施例的聚醯胺樹脂的固化製程獲得的材料。

【0113】 當使用所述一個實施例的聚醯胺樹脂製備膜時，可達成極佳的光學性質及機械性質，且同時可提供可撓性，使得所述聚合物膜可用作各種模製製品的材料。舉例而言，所述聚醯胺膜可應用於顯示基底、顯示保護膜、觸摸面板、可折疊裝置的視窗蓋（window cover）等。

【0114】 所述聚醯胺膜的厚度並無特別限制，但是例如，其可在 0.01 微米至 1000 微米的範圍內自由調節。當所述聚醯胺膜的厚度增加或減少特定值時，在所述聚醯胺膜中量測的物理性質亦可能改變特定值。

【0115】 所述聚醯胺膜可藉由例如乾式方法或濕式方法等傳統方法使用所述一個實施例的聚醯胺樹脂來製備。舉例而言，所述

聚醯胺膜可藉由將含有一個實施例的聚醯胺樹脂的溶液塗佈於任意支撐件上以形成膜、使溶劑自薄膜蒸發並對薄膜進行乾燥的方法來形成。若需要，則可進一步實行對所述聚醯胺膜的拉伸及熱處理。

【0116】 由於所述聚醯胺膜是使用所述一個實施例的聚醯胺樹脂來生產，因此其可在無色且透明的同時表現出極佳的機械性質。

【0117】 具體而言，根據 ASTM D1003 針於厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的聚醯胺膜的霧度值為 3.0%或小於 3.0%、或 1.5%或小於 1.5%、1.00%或小於 1.00%、或 0.85%或小於 0.85%、或 0.10%至 3.0%、或 0.10%至 1.5%、或 0.10%至 1.00%、或 0.50%至 1.00%、或 0.80%至 1.00%、或 0.81%至 0.97%。當根據 ASTM D1003 量測的聚醯胺膜的霧度增加超過 3.0%時，不透明度增加，且因此難以確保充足水平的透明度。

【0118】 根據 ASTM E313 針對厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的聚醯胺膜的黃度指數（yellowness index，YI）為 4.0 或小於 4.0、或 3.0 或小於 3.0、或 0.5 至 4.0、或 0.5 至 3.0。當根據 ASTM E313 量測的聚醯胺膜的黃度指數（YI）增加超過 4.0 時，不透明度增加，且因此難以確保充足水平的透明度。

【0119】 此外，對於厚度為 50 ± 2 微米的樣本，所述聚醯胺膜對於波長為 550 奈米的可見光的透射率（T，@550 奈米）可為 86%或大於 86%或者 86%至 90%。對於波長為 388 奈米的可見光的透射率（T，@388 奈米）可為 50.00%或大於 50.00%或者 60.00%或

大於 60.00%。

【0120】 此外，針於厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的聚醯胺膜的耐折性（角度為 135° 的往復彎折循環（reciprocating bending cycle）的數目，速率為 175 轉/分（revolutions per minute，rpm），曲率半徑（radius of curvature）為 0.8 毫米且載荷（load）為 250 克）可為 4000 個循環或大於 4000 個循環、或 7000 個循環或大於 7000 個循環、或 9000 個循環或大於 9000 個循環、或 4000 個循環至 20000 個循環、或 7000 個循環至 20000 個循環、或 9000 個循環至 20000 個循環。

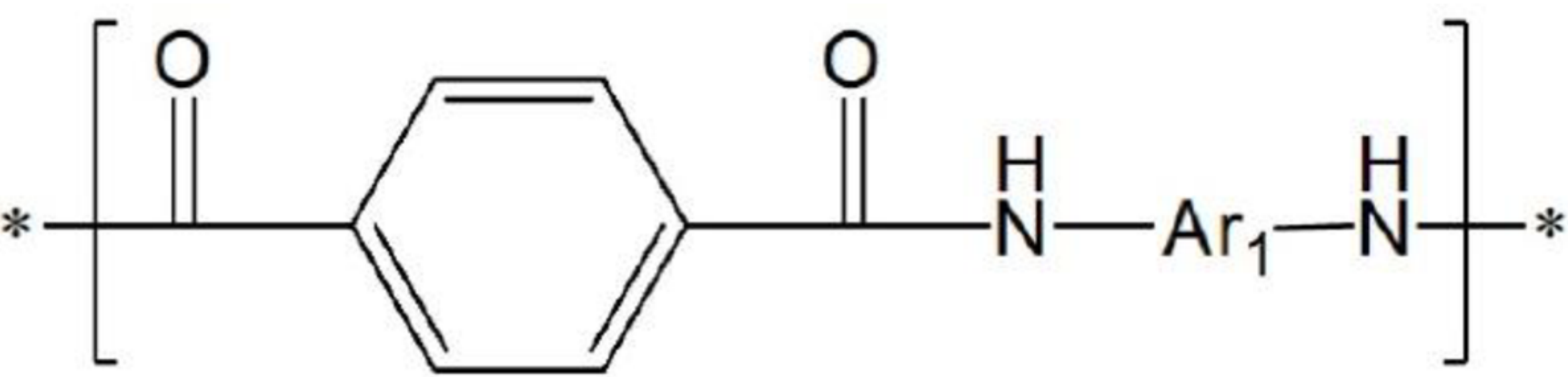
【0121】 此外，根據 ASTM D3363 針對厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的所述聚醯胺膜的鉛筆硬度值可為 1H（硬度）或大於 1H、或 3H 或大於 3H、或 1H 至 4H、或 3H 至 4H。

IV. 樹脂疊層

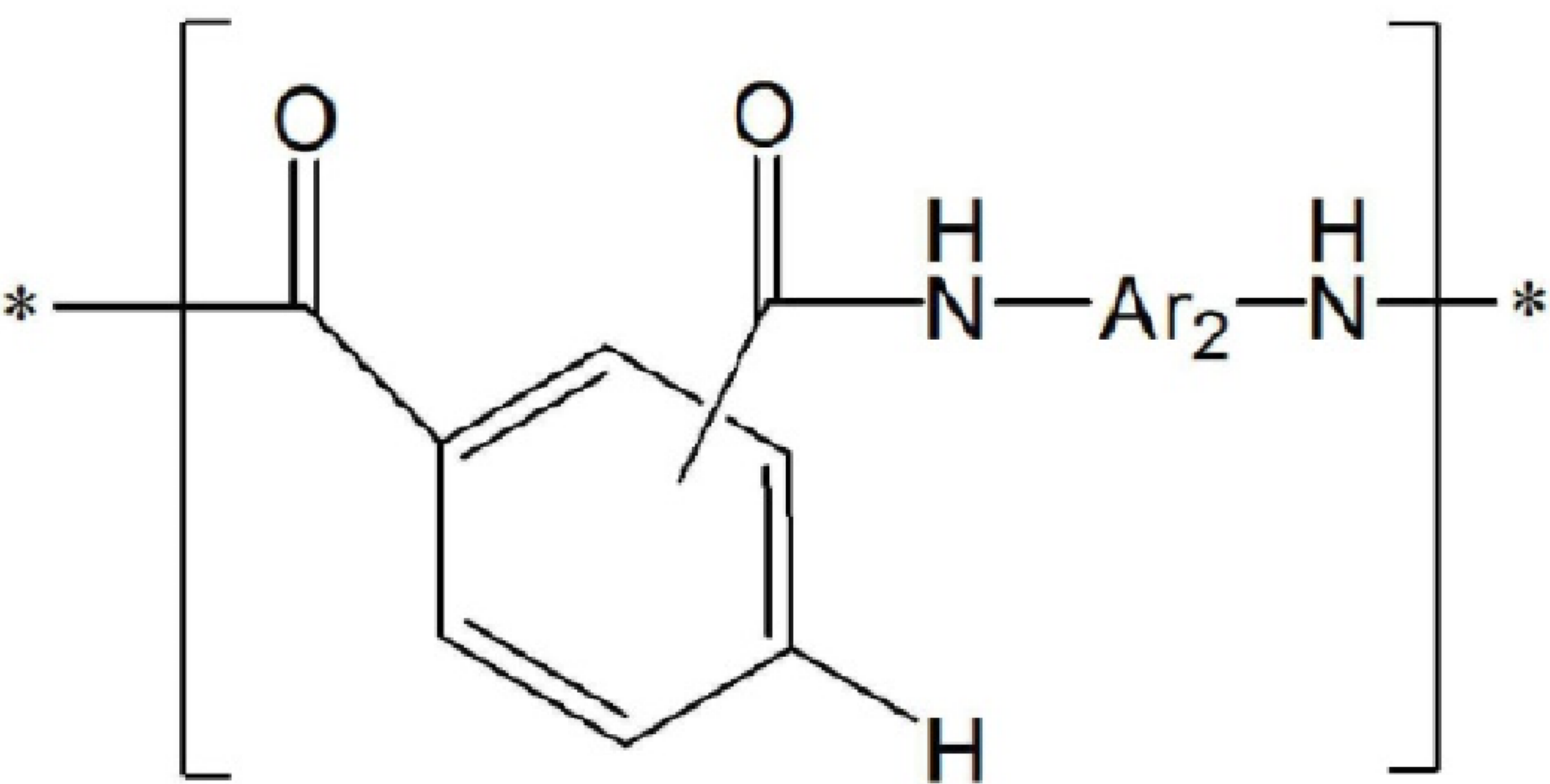
【0122】 根據本發明的又一態樣，可提供一種樹脂疊層，所述樹脂疊層包括：基底，包含聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段，第一聚醯胺鏈段包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段，第二聚醯胺鏈段包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈；以及硬塗層，形成於基底的至少一側上。

【0123】

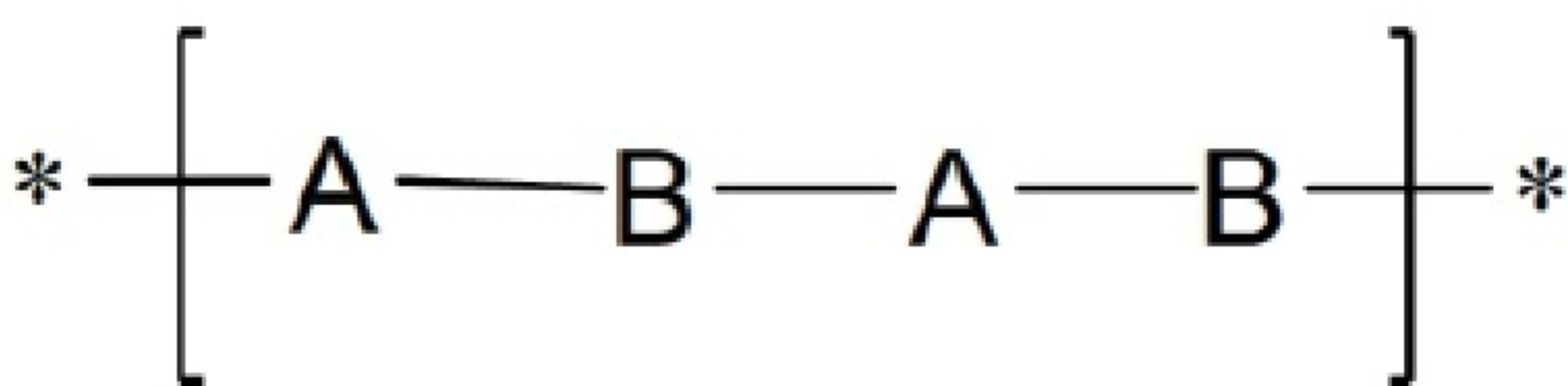
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]



在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且在化學式 3 中，A 是第一聚醯胺鏈段，且 B 是第二聚醯胺鏈段。關於聚醯胺樹脂的細節可包括在所述一個實施例中闡述的所有細節。

【0124】 基底可包含一個實施例的聚醯胺樹脂，且其亦可包括另一實施例的聚合物膜。關於所述聚醯胺樹脂的細節可包括在所述一個實施例中闡述的所有細節，且關於所述聚合物膜的細節可包括在另一實施例中闡述的所有細節。

【0125】 硬塗層可形成於基底的至少一側上。硬塗層可形成於基底的一側或兩側上。當硬塗層僅形成於基底的一側上時，包含選自由聚醯亞胺系聚合物、聚碳酸酯系聚合物、聚酯系聚合物、聚(甲

基)丙烯酸烷基酯系聚合物、聚烯烴系聚合物及多環烯烴系聚合物組成的群組的一或多種聚合物的聚合物膜可形成於基底的相對側上。

【0126】 硬塗層的厚度可為 0.1 微米至 100 微米。

【0127】 硬塗層可不受特別限制地使用，只要其是硬塗層領域中已知的材料即可。舉例而言，硬塗層可包含為可光固化樹脂 (photocurable resin) 的黏結劑樹脂以及分散於黏結劑樹脂中的無機顆粒或有機顆粒。

【0128】 硬塗層中所含有的可光固化樹脂是當利用例如紫外射線等光進行照射時可引起聚合反應的可光固化化合物的聚合物，且可為此項技術中傳統上使用的聚合物。然而，較佳地，可光固化化合物可為多官能(甲基)丙烯酸酯單體或寡聚物。此時，就確保硬塗層的物理性質而言，(甲基)丙烯酸酯系官能基的數目為 2 至 10、2 至 8、或 2 至 7 是有利的。作為另一選擇，可光固化化合物可為選自由以下組成的群組的至少一者：季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三烯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯。

【0129】 舉例而言，無機顆粒可為例如二氧化矽、鋁、鈦或鋅等金屬原子或者其氧化物或氮化物。二氧化矽細顆粒、氧化鋁顆粒、

氧化鈦顆粒、氧化鋅顆粒等可彼此獨立地使用。

【0130】 無機顆粒的平均半徑可為 100 奈米或小於 100 奈米或者 5 奈米至 100 奈米。有機顆粒的類型不受限制，且例如，可使用平均粒度為 10 奈米至 100 微米的聚合物顆粒。

【0131】 所述樹脂疊層可用作顯示裝置的基底或覆蓋視窗等。所述樹脂疊層具有高可撓性及耐彎折性以及高透射率及低霧度性質，因此其可用作撓性顯示裝置的基底或覆蓋視窗。即，可實施包括所述樹脂疊層的顯示裝置，或者包括所述樹脂疊層的撓性顯示裝置。

[有益效果]

【0132】 根據本發明，可提供一種能夠達成極佳的機械性質且具有改善的透明度的聚醯胺樹脂、一種製備聚醯胺樹脂的方法以及一種包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

【圖式簡單說明】

【0133】

圖 1 示出在實例 1 的（1）中獲得的聚醯胺樹脂的碳 13 核磁共振（Carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance， ^{13}C -NMR）光譜。

圖 2 示出在實例 2 的（1）中獲得的聚醯胺樹脂的 ^{13}C -NMR 光譜。

【實施方式】

【0134】 在下文中，將藉由實例更詳細地闡述本發明的實施例。然而，該些實例僅是出於說明目的而呈現，且不旨在限制本發明

的範圍。

<製備實例：醯氯錯合物的製備>

製備實例 1

【0135】 向裝備有攪拌器、氮注入裝置、滴液漏斗及溫度控制器的 1000 毫升 4 頸圓燒瓶(反應器)中添加了 549.4 克(2.704 莫耳)對苯二甲醯氯(TPC; 熔點: 83°C)及 120.6 克(0.594 莫耳)間苯二甲醯氯(IPC; 熔點: 44°C), 且在 100°C 下將混合物熔融捏合了 3 小時, 且接著在 0°C 下冷卻了 12 小時, 以製備醯氯(特別是對苯二甲醯氯及間苯二甲醯氯)的錯合物。

【0136】 隨後, 利用顎式壓碎機對醯氯錯合物進行了研磨, 以製備平均粒度為 5 毫米的粉末。

製備實例 2

【0137】 除添加了 569.5 克(2.803 莫耳)對苯二甲醯氯(TPC; 熔點: 83°C)及 100.5 克(0.495 莫耳)間苯二甲醯氯(IPC; 熔點: 44°C)以外, 以與製備實例 1 中相同的方式製備了醯氯錯合物。

<實例：聚醯胺樹脂及膜的製備>

實例 1

(1) 聚醯胺樹脂

【0138】 在向反應器中緩慢吹入氮的同時, 將 262 克 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)填充至裝備有攪拌器、氮注入裝置、滴液漏斗及溫度控制器的 500 毫升 4 頸圓燒瓶(反應器)中。接著, 將反應器溫度調節至 0°C, 且添加並溶解了 14.153 克(0.0442 莫耳) 2,2'-

雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB)。

【0139】 在添加 8.972 克 (0.0442 莫耳) 在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末的同時對混合物進行了攪拌，且使混合物在 0°C 下經歷醯胺形成反應達 12 小時。

【0140】 在反應完成之後，添加了 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 以將溶液稀釋至 5% 或小於 5% 的固體含量，且利用 1 升甲醇對所得物進行了沈澱。對所沈澱的固體進行了過濾，且接著在 100°C 下在真空下乾燥了 6 小時或大於 6 小時，以製備固態聚醯胺樹脂。

【0141】 藉由圖 1 中所示的 ^{13}C -NMR 證實，在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂含有 82 莫耳%的藉由對苯二甲醯氯 (TPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第一重複單元以及 18 莫耳%的藉由間苯二甲醯氯 (IPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第二重複單元。

(2) 聚醯胺膜

【0142】 將在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂溶解於 N,N-二甲基乙醯胺中，以製備約 10% (重量/體積) 的聚合物溶液。

【0143】 將聚合物溶液施加至聚醯亞胺系膜 (UPILEX-75s, UBE) 上，且使用膜施加器對聚合物溶液的厚度進行了均勻調節。

【0144】 接著，在 80°C 馬蒂絲烘箱 (Mathis oven) 中乾燥了 15 分鐘之後，在使氮流動的同時在 250°C 下使聚合物溶液固化了 30 分鐘，且自基底膜剝離以獲得聚醯胺膜。

實例 2

(1) 聚醯胺樹脂

【0145】 除使用在製備實例 2 中獲得的醯氯錯合物粉末代替在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

【0146】 藉由圖 2 中所示的 ^{13}C -NMR 證實，在實例 2 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂含有 85 莫耳%的藉由對苯二甲醯氯 (TPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第一重複單元以及 15 莫耳%的藉由間苯二甲醯氯 (IPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第二重複單元。

(2) 聚醯胺膜

【0147】 除使用在實例 2 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

<比較例：聚醯胺樹脂及膜的製備>

比較例 1

(1) 聚醯胺樹脂

【0148】 除不再使用在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末，而是同時添加 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 及 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC) 以實行醯胺形成反應以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0149】 除使用在比較例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

比較例 2

(1) 聚醯胺樹脂

【0150】 除不再使用在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末，而是首先添加 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 且接著以約 5 分鐘的間隔依序添加 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC) 以實行醯胺形成反應以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0151】 除使用在比較例 2 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

比較例 3

(1) 聚醯胺樹脂

【0152】 除不再使用在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末，而是首先添加 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC) 且接著以約 5 分鐘的間隔依序添加 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 以實行醯胺形成反應以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0153】 除使用在比較例 3 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

<參考例：聚醯胺樹脂及膜的製備>

參考例 1

(2) 聚醯胺樹脂

【0154】 在向反應器中緩慢吹入氮的同時，將 262 克 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 填充至裝備有攪拌器、氮注入裝置、滴液漏斗及溫度控制器的 500 毫升 4 頸圓燒瓶 (反應器) 中。接著，將反應器溫度調節至 0°C，且溶解了 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 及 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC)。

【0155】 在添加 14.153 克 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的同時對混合物進行了攪拌，且使混合物在 0°C 下經歷醯胺形成反應達 12 小時。

【0156】 在反應完成之後，添加了 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 以將溶液稀釋至 5% 或小於 5% 的固體含量，且利用 1 升甲醇對所得物進行了沈澱。對所沈澱的固體進行了過濾，且接著在 100°C 下在真空下乾燥了 6 小時或大於 6 小時，以製備固態聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0157】 除使用在參考例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中

相同的方式製備了聚醯胺膜。

<實驗例>

【0158】 量測或評價了在實例、比較例及參考例中獲得的聚醯胺樹脂或聚合物膜的以下特性，且結果示於下表 1 中。

【0159】 (1) 厚度：使用厚度量測裝置量測了聚醯胺膜的厚度。

【0160】 (2) 黃度指數 (Y.I.)：根據 ASTM E313 的量測方法，使用 COH-400 分光光度計 (日本電色工業 (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)) 量測了聚醯胺膜的黃度指數。

【0161】 (3) 透射率：使用島津 UV-2600 紫外/可見光分光計 (Shimadzu UV-2600 UV-vis spectrometer) 量測了聚醯胺膜的總透射率。在量測結果中，示出了波長為 388 奈米的紫外光的透射率 (T, @388 奈米) 及波長為 550 奈米的可見光的透射率 (T, @550 奈米)。

【0162】 (4) 霧度：根據 ASTM D1003 試驗方法，使用 COH-400 分光光度計 (日本電色工業) 量測了聚醯胺膜的霧度值。

【0163】 (5) 分子量及多分散性指數 (PDI)：藉由凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) (沃特世 (Waters) 製造) 量測了聚醯胺樹脂的重量平均分子量 (M_w) 及數目平均分子量 (M_n)，且藉由將重量平均分子量除以數目平均分子量計算了多分散性指數 (PDI)。具體而言，使用連接兩個聚合物實驗室 PLgel MIX-B 管柱 (300 毫米長) 的 600 毫米長的管柱，藉由沃特世 2605 折射率偵測器 (Waters 2605 Refractive Index (RI) Detector) 實

行了量測，其中評價溫度為 50°C至 75°C（約 65°C），使用了 100 重量%（wt%）的 DMF 溶劑，流速為 1 毫升/分，且樣品被以 1 毫克/毫升的濃度製備並以 100 微升的量供應 25 分鐘。分子量可使用利用聚苯乙烯標準形成的校準曲線來確定。作為聚苯乙烯標準產品的分子量，使用了 7 種類型：3940/9600/31420/113300/327300/1270000/4230000。

【0164】（6）彎折性質：使用 MIT 型耐折性試驗機對聚醯胺膜的耐折性進行了評價。具體而言，將聚醯胺膜的樣本（1 公分*7 公分）裝載至耐折性試驗機中，並以 175 轉/分的速率在樣本的左側及右側上折疊至 135°的角度（曲率半徑為 0.8 毫米且載荷為 250 克），直至樣本彎折及斷裂為止。往復彎折循環的數目被量測為耐折性。

【0165】（7）黏度：在 25±0.2°C的恆定迴流系統下，根據 ASTM D 2196 量測了含有聚醯胺樹脂的溶液（溶劑：二甲基乙醯胺（DMAc），固體含量：10 重量%）的黏度：藉由布氏 DV-2T 旋轉黏度計（Brookfield DV-2T Rotational Viscometer）測定非牛頓材料的試驗方法。作為布氏矽酮標準油，使用了大量黏度範圍為 5000 厘泊至 200000 厘泊的標準溶液。所述量測是利用轉速為 0.3-100 轉/分的主軸 LV-4（64）實行，且單位為厘泊（百萬帕·秒）。

【0166】（8）鉛筆硬度：根據 ASTM D3363 試驗方法，使用鉛筆硬度試驗機量測了聚醯胺膜的鉛筆硬度。具體而言，將不同硬度值的鉛筆固定至試驗機且在聚醯胺膜上劃刻，並用肉眼或顯微

鏡觀察聚醯胺膜上劃痕的發生程度。當未觀察到大於 70%的總劃痕數目時，與鉛筆硬度對應的值被評價為膜的鉛筆硬度。

【0167】 鉛筆硬度以 B 等級、F 等級及 H 等級的次序增加。在同一等級內，數字越高，則硬度越高。在所述等級內，數字越高，則硬度越高。

【表 1】

類別	實例 1	實例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	參考例 1
厚度（微米）	50	49	51	51	50	50
Y.I.	2.68	2.89	8.55	25.10	4.59	2.28
T（%）@550 奈米	88.75	88.50	85.63	75.94	87.57	88.82
T（%）@388 奈米	75.3	71.0	51.01	31.62	65.04	74.24
霧度（%）	0.81	0.97	3.43	24.21	1.61	0.40
Mw（克/莫耳）	512000	463000	412000	350000	382000	321000
彎折性質（循環）	12022	9785	5210	785	4513	6351
PDI	1.84	2.71	2.05	2.02	1.98	2.00
黏度（厘泊）	110000	174000	54000	24000	28000	18000
鉛筆硬度	3H	4H	1H	F	1H	2H

【0168】 查看上表 1，使用根據製備實例 1 至製備實例 2 的醯氯錯合物粉末製備的實例的聚醯胺樹脂具有 463000 克/莫耳至 512000 克/莫耳的高重量平均分子量，且所量測的相對黏度高達 110000 厘泊至 174000 厘泊。此外，證實自實例的聚醯胺樹脂獲得的聚醯胺膜在約 50 微米的厚度下具有 2.68 至 2.89 的低黃度指數及 0.81%至 0.97%的低霧度值，藉此表現出極佳的透明度。亦證實所述聚醯胺膜具有 3H 至 4H 等級的高鉛筆硬度及在自 9785 至 12022 的往復彎折循環數目下破裂的耐折性，藉此確保極佳的機械

性質（耐劃性及耐折性）。同時，在其中在聚醯胺樹脂的合成製程中不使用根據製備實例 1 至製備實例 2 的醯氯錯合物粉末的比較例的聚醯胺樹脂的情形中，所述聚醯胺樹脂的分子量相較於實例而言降低為 321,000 克/莫耳至 412,000 克/莫耳，且所述聚醯胺樹脂的黏度相較於實例而言降低為 18,000 厘泊至 54,000 厘泊。

【0169】 另一方面，在自其中同時或依序添加 TPC 粉末及 IPC 粉末的比較例 1、比較例 2 及比較例 3 的聚醯胺樹脂獲得的聚醯胺膜的情形中，證實所述膜在約 50 微米的厚度下具有 2.28 至 25.10 的黃度指數及 1.61%至 24.21%的霧度值，此相較於實例而言有所增加，從而導致差的透明度。此被視為歸因於：在比較例 1、比較例 2 及比較例 3 中，由於 TPC 粉末與 IPC 粉末之間的溶解度及反應性的差異，因 TPC 而導致的嵌段過度形成，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度。

【0170】 同時，在其中醯氯溶解於醯胺系溶劑中且在溶液中經受處理的參考例 1 的聚醯胺樹脂的情形中，證實參考例 1 的聚醯胺樹脂表現出為 321,000 克/莫耳的非常低的分子量，黏度顯著降低至 18000 厘泊，參考例 1 的聚醯胺樹脂在往復彎折循環數目為 6351 時破裂，且耐折性相較於實例的聚醯胺樹脂的耐折性有所降低。此被視為歸因於在溶解參考例 1 中的醯氯時發生由水分及在醯胺溶劑中的混合所造成的劣化。

【符號說明】

【0171】

無

【發明申請專利範圍】

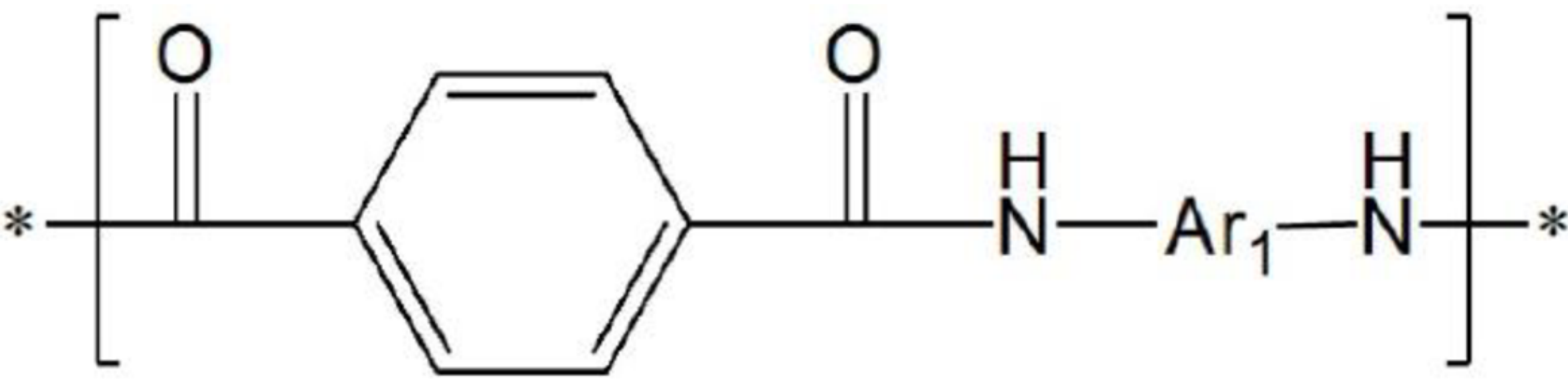
【請求項1】 一種聚醯胺樹脂，包含：

第一聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由
其構成的嵌段；以及

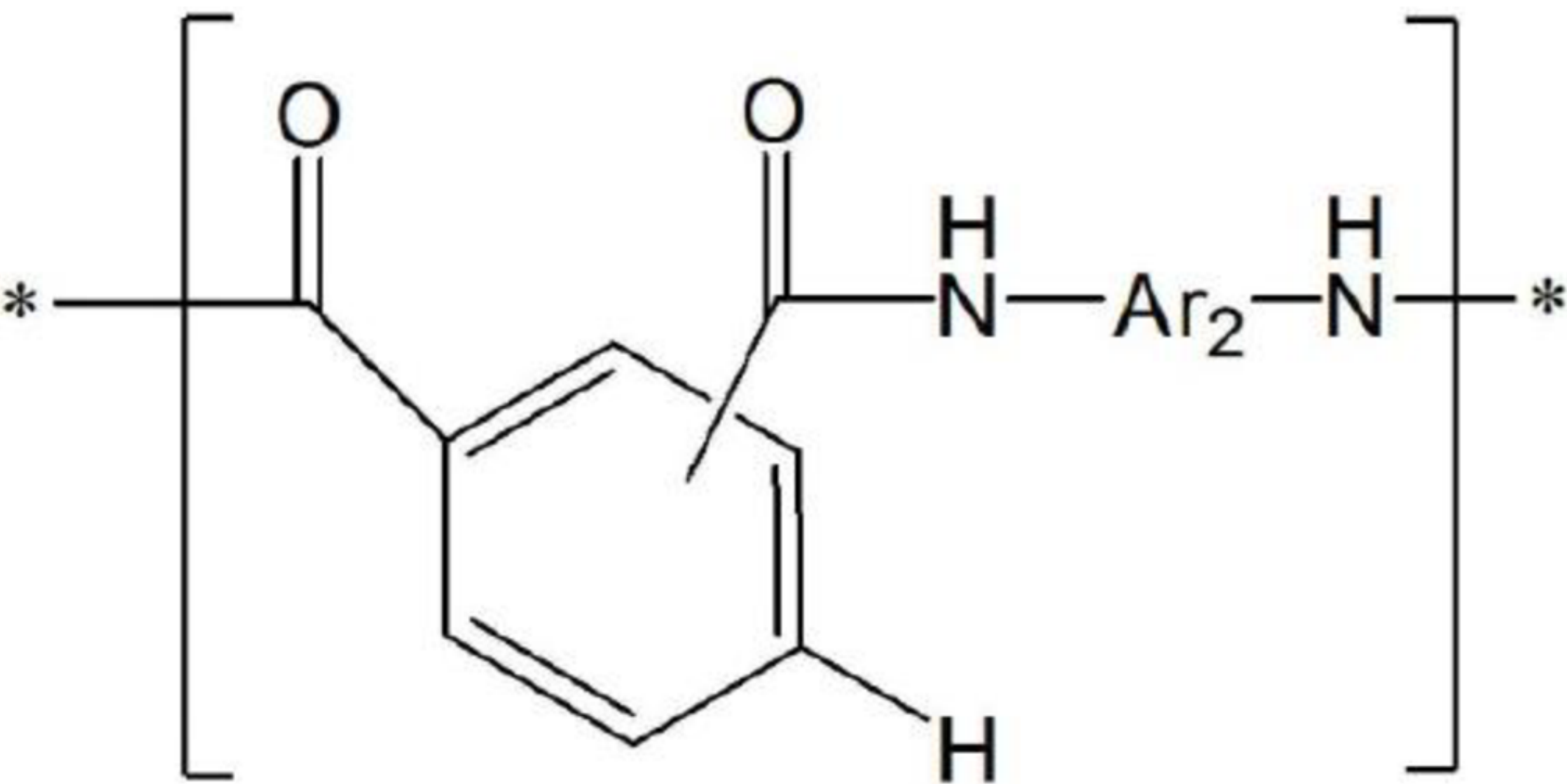
第二聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由
其構成的嵌段，

其中所述第一聚醯胺鏈段及所述第二聚醯胺鏈段形成包括由
以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈：

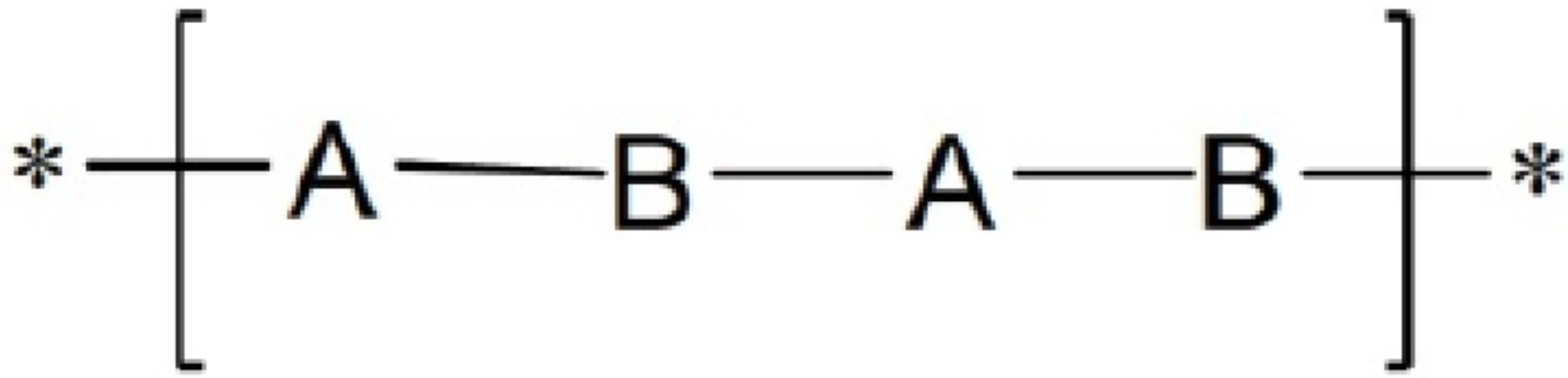
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]



在化學式 1 及化學式 2 中，

Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未
經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代

伸雜芳基，且

在化學式 3 中，

A 是所述第一聚醯胺鏈段，且

B 是所述第二聚醯胺鏈段。

【請求項2】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

根據美國材料試驗協會 D1003 量測的所述聚醯胺樹脂的霧度為 3.0% 或小於 3.0%。

【請求項3】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

所述聚醯胺樹脂的重量平均分子量為 330000 克/莫耳或大於 330000 克/莫耳。

【請求項4】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

所述聚醯胺樹脂的相對黏度為 45000 厘泊或大於 45000 厘泊。

【請求項5】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

以所述聚醯胺樹脂中總共所含有的所述重複單元計，由化學式 2 表示的所述重複單元的含量為 5 莫耳%至 60 莫耳%。

【請求項6】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

以所述聚醯胺樹脂中總共所含有的所述重複單元計，由化學式 1 表示的所述重複單元的含量為 60 莫耳%至 90 莫耳%，且由化學式 2 表示的所述重複單元的含量為 5 莫耳%至 40 莫耳%。

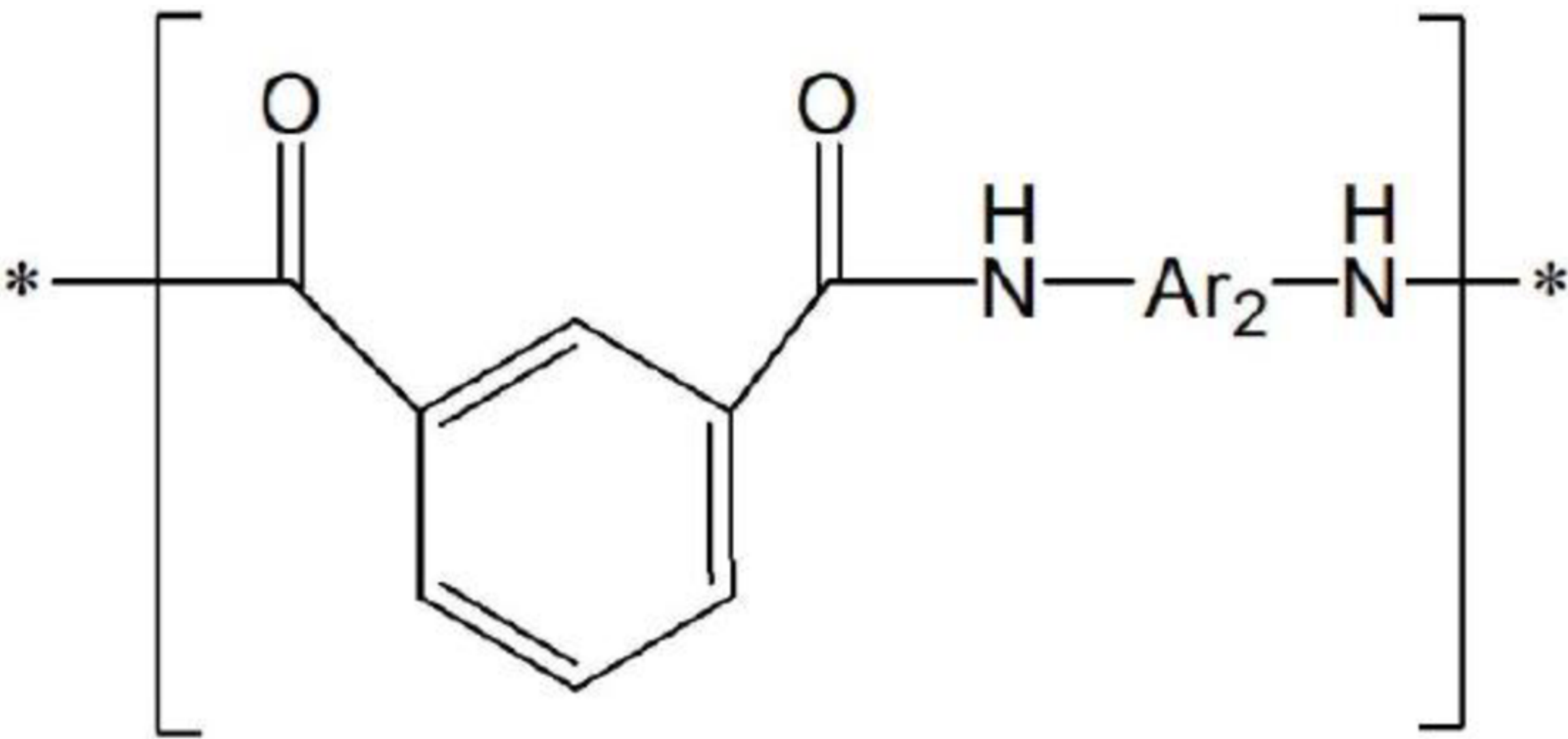
【請求項7】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

所述第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量為 100 克/莫耳或大於 100 克/莫耳且為 5000 克/莫耳或小於 5000 克/莫耳。

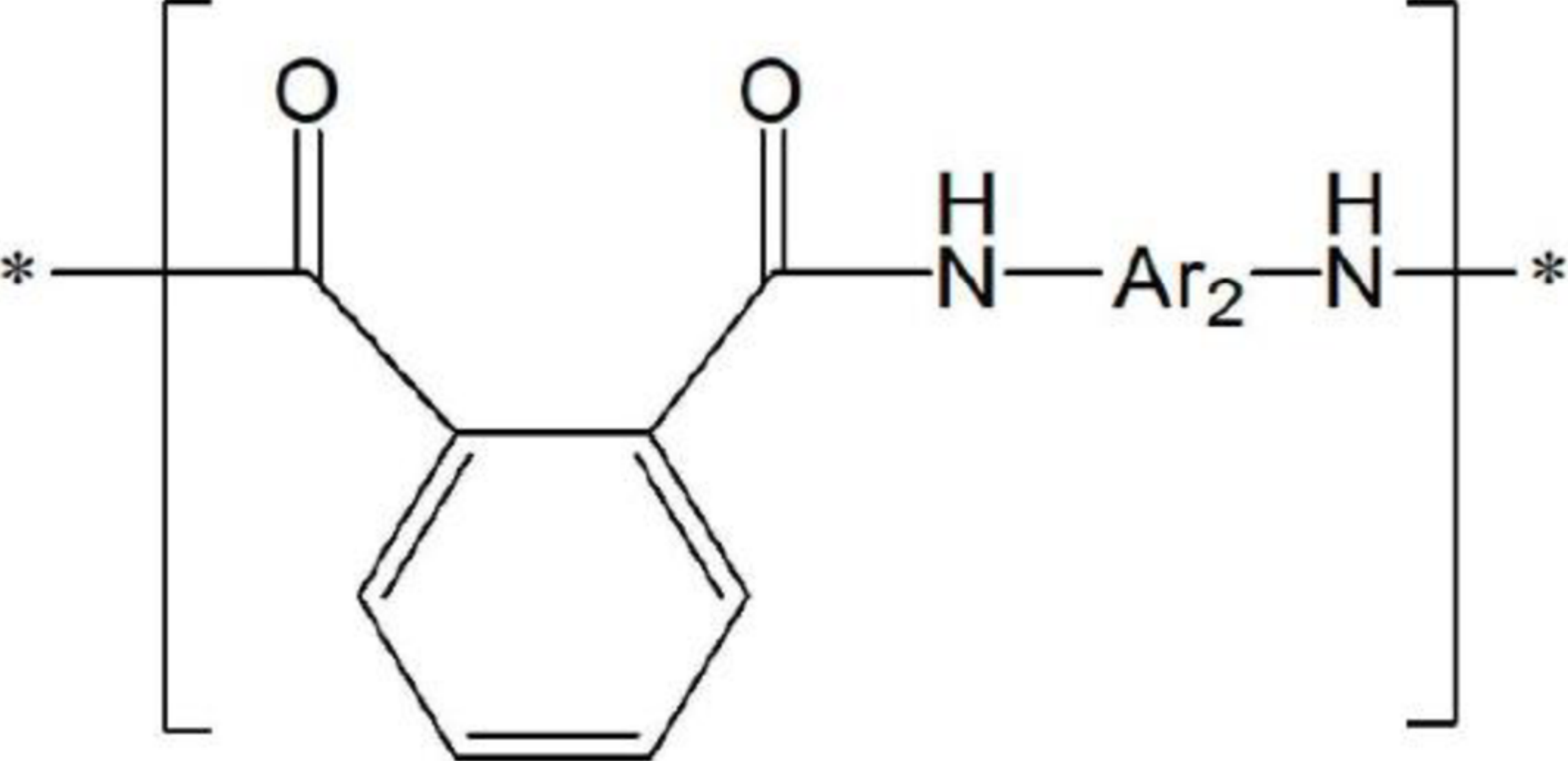
【請求項8】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

由化學式 2 表示的所述重複單元包括選自由以下化學式 2-1 表示的重複單元或由化學式 2-2 表示的重複單元的一種類型的重複單元：

[化學式 2-1]



[化學式 2-2]



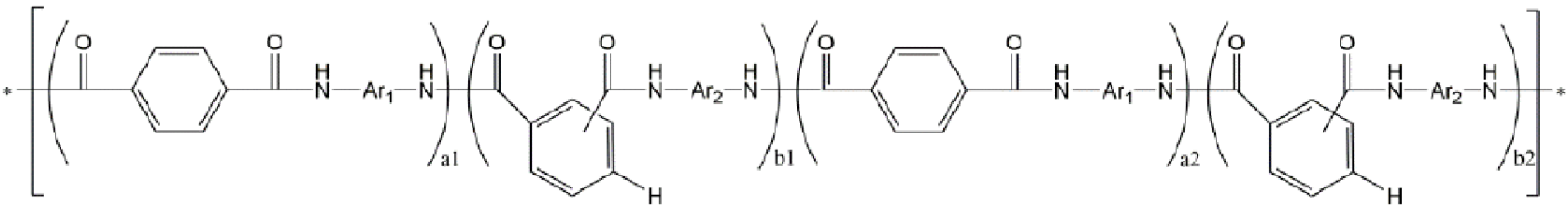
在化學式 2-1 至化學式 2-2 中，

Ar₂ 是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基。

【請求項9】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

由化學式 3 表示的所述交替重複單元是由以下化學式 4 表示的重複單元：

[化學式 4]



在化學式 4 中，

Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，

a1 及 a2 各自獨立地是 1 至 10 的整數，且

b1 及 b2 各自獨立地是 1 至 5 的整數。

【請求項10】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

由化學式 1 表示的所述重複單元是衍生自 1,4-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元。

【請求項11】 如請求項 10 所述的聚醯胺樹脂，其中

所述 1,4-芳香族二醯基化合物包括對苯二甲醯氯或對苯二甲酸，且

所述芳香族二胺化合物包括 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺。

【請求項12】 如請求項 1 所述的聚醯胺樹脂，其中

由化學式 2 表示的所述重複單元包括衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元或者衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與所述芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元。

【請求項13】 如請求項 12 所述的聚醯胺樹脂，其中

所述 1,2-芳香族二醯基化合物包括鄰苯二甲醯氯或鄰苯二甲酸，

所述 1,3-芳香族二醯基化合物包括間苯二甲醯氯或間苯二甲酸，且

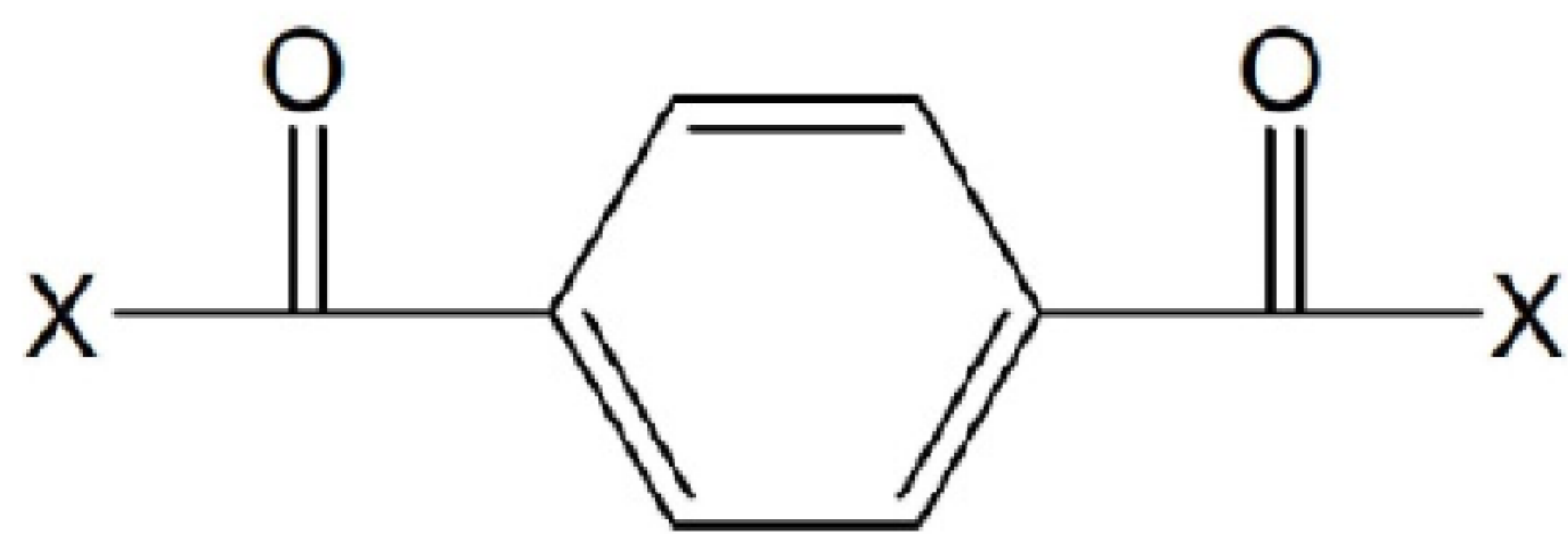
所述芳香族二胺化合物包括 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺。

【請求項14】 一種製備聚醯胺樹脂的方法，包括：

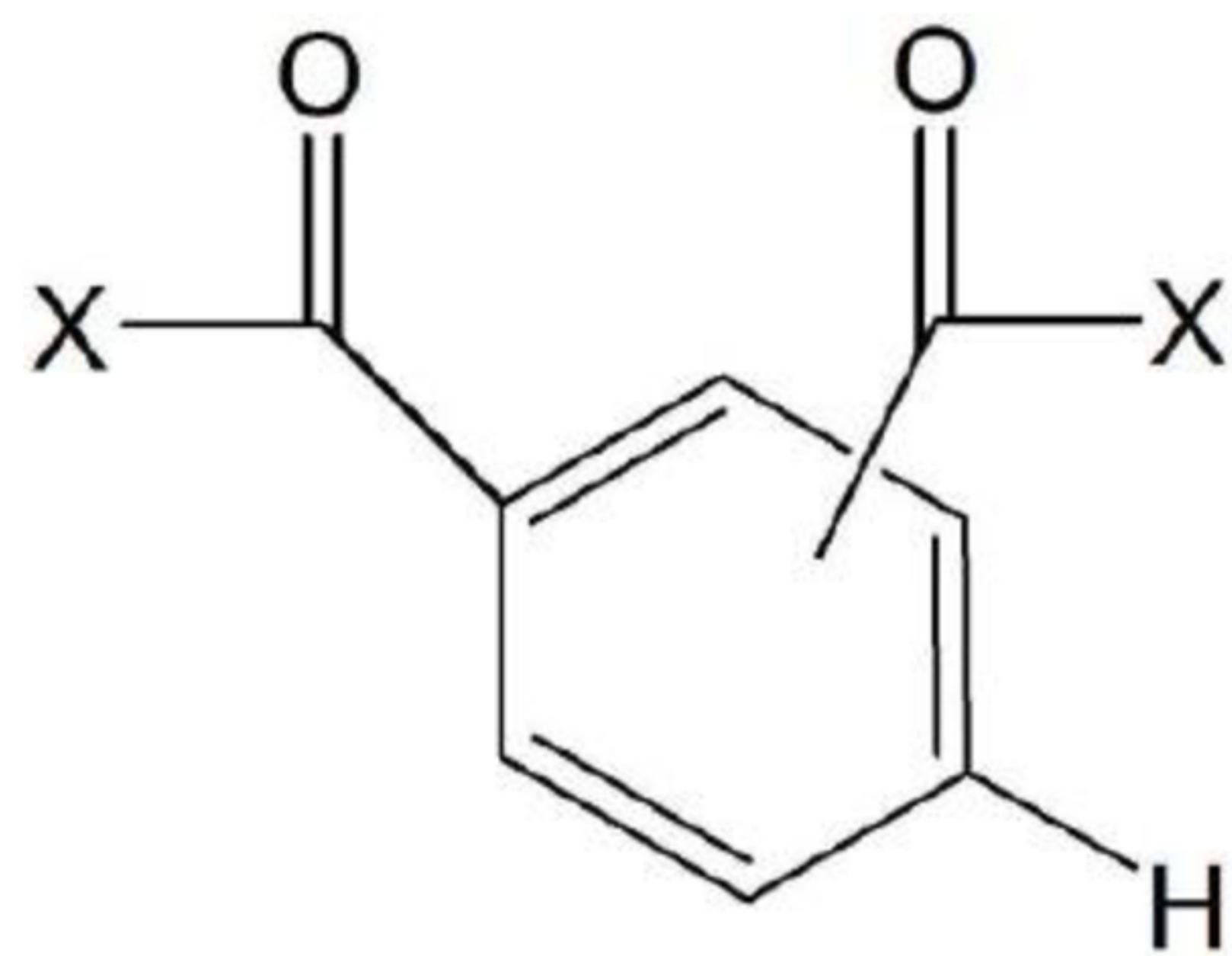
對由以下化學式 7 表示的化合物與由以下化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟；
以及

使所述錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟：

[化學式 7]



[化學式 8]



在化學式 7 至化學式 8 中，X 是鹵素或羥基。

【請求項15】 如請求項 14 所述的製備聚醯胺樹脂的方法，其中

所述對由化學式 7 表示的所述化合物與由化學式 8 表示的所述化合物進行熔融捏合並將所述熔融捏合產物固化以形成所述錯合物的步驟包括：

將由化學式 7 表示的所述化合物與由化學式 8 表示的所述化合物在 50°C 或高於 50°C 的溫度下混合的步驟；以及

將所述混合步驟的所得物冷卻的步驟。

【請求項16】 如請求項 14 所述的製備聚醯胺樹脂的方法，其中

在所述對由化學式 7 表示的所述化合物與由化學式 8 表示的所述化合物進行熔融捏合並將所述熔融捏合產物固化以形成所述錯合物的步驟中，

以由化學式 7 表示的所述化合物的 100 重量份計，以 5 重量份至 60 重量份混合由化學式 8 表示的所述化合物。

【請求項17】 如請求項 14 所述的製備聚醯胺樹脂的方法，其中

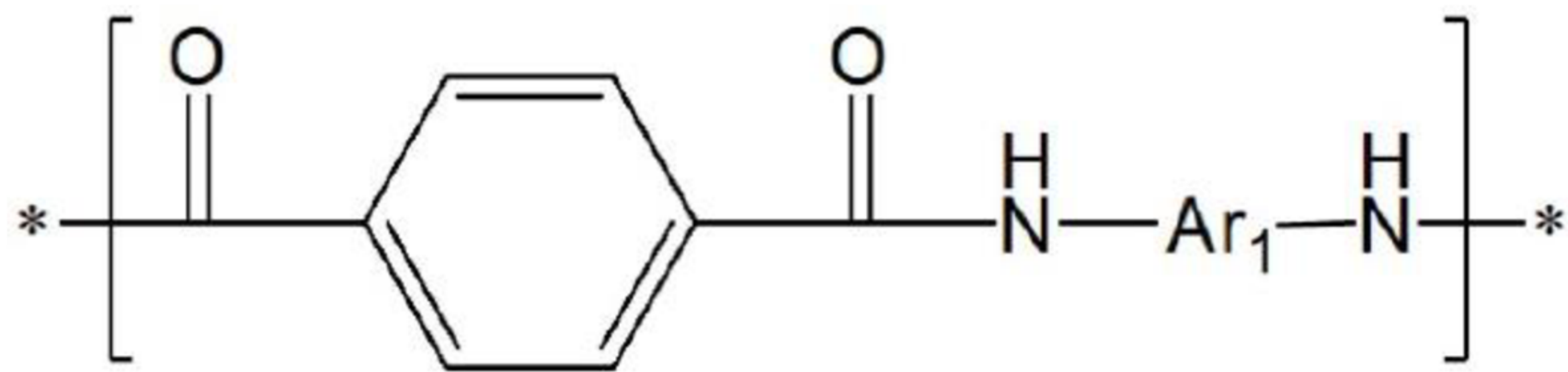
所述使所述錯合物與所述芳香族二胺單體反應的步驟包括：

將所述芳香族二胺單體溶解於有機溶劑中以製備二胺溶液的步驟及向所述二胺溶液添加錯合物粉末的步驟。

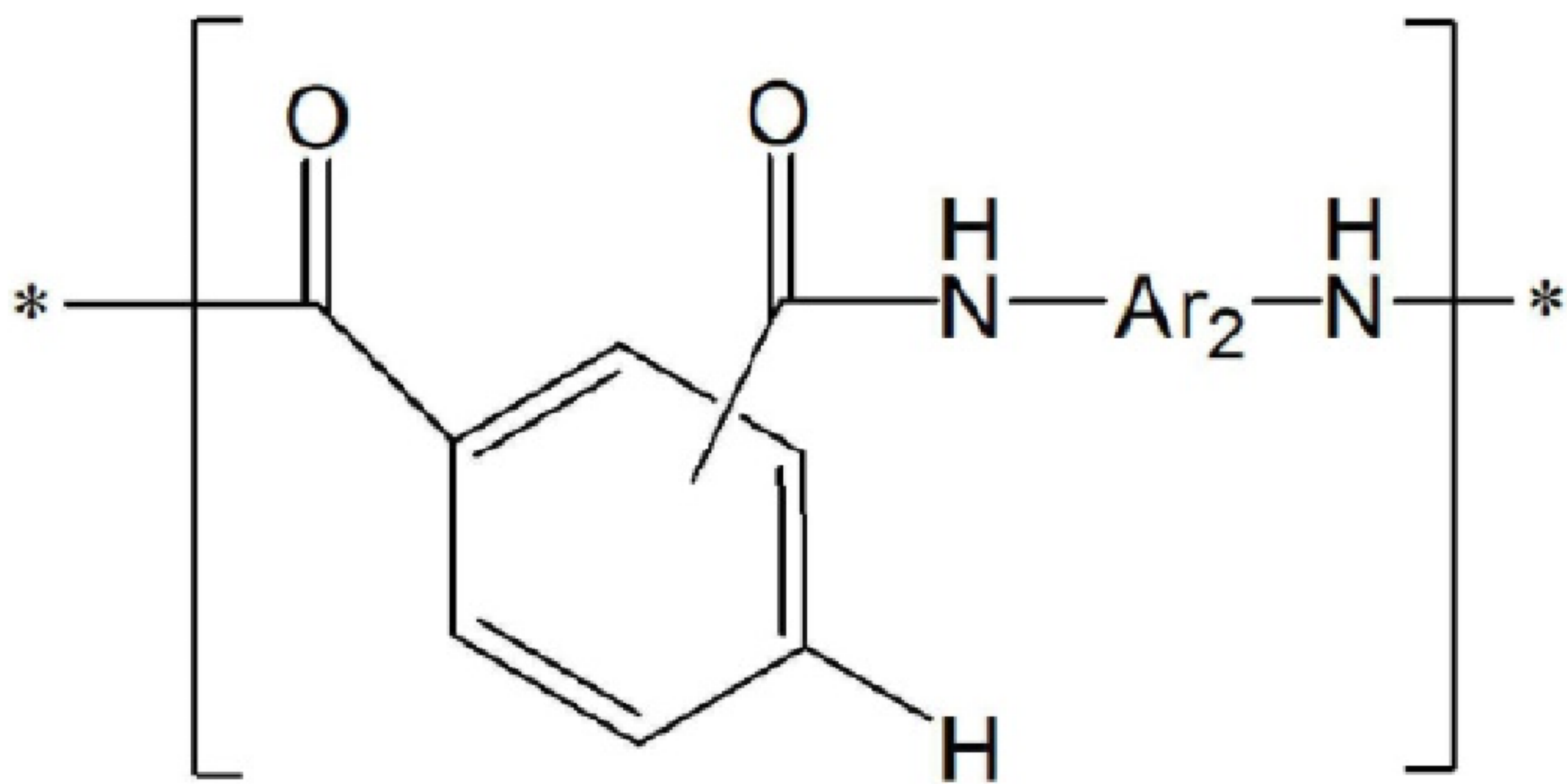
【請求項18】 一種聚合物膜，包含：第一聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中所述第一聚醯胺鏈段及所述第二聚醯胺鏈段形成包括由以下

化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈：

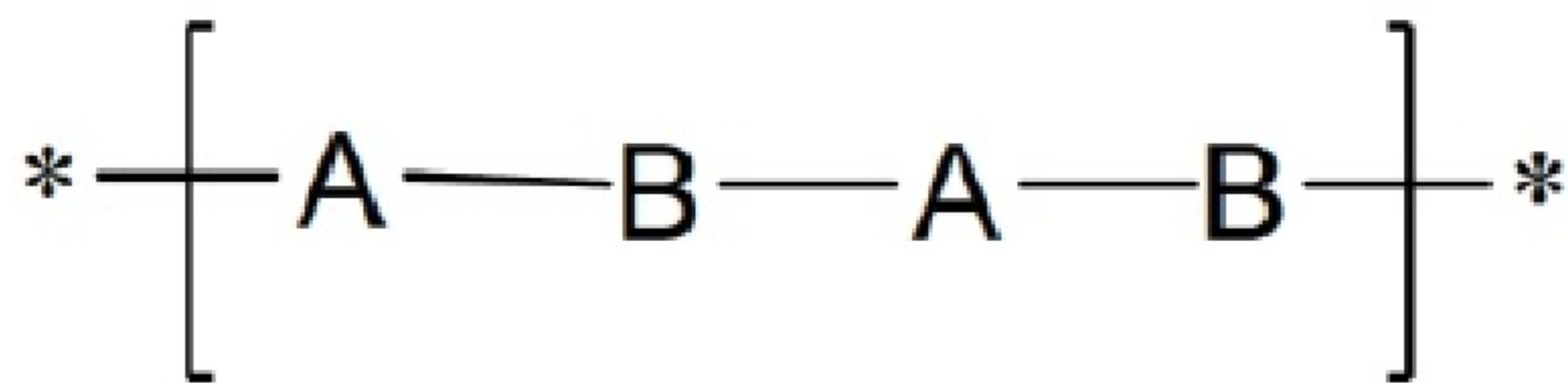
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]



在化學式 1 及化學式 2 中，

Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且

在化學式 3 中，

A 是所述第一聚醯胺鏈段，且

B 是所述第二聚醯胺鏈段。

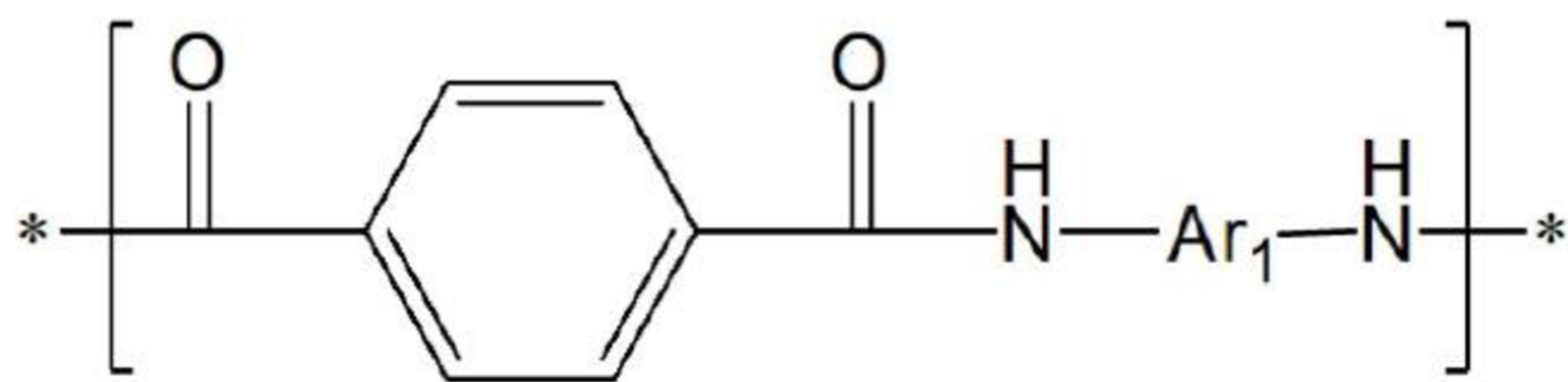
【請求項19】 如請求項 18 所述的聚合物膜，其中

根據美國材料試驗協會 D1003 針對厚度為 45 微米或大於 45 微米且為 55 微米或小於 55 微米的樣本量測的所述聚合物膜的霧

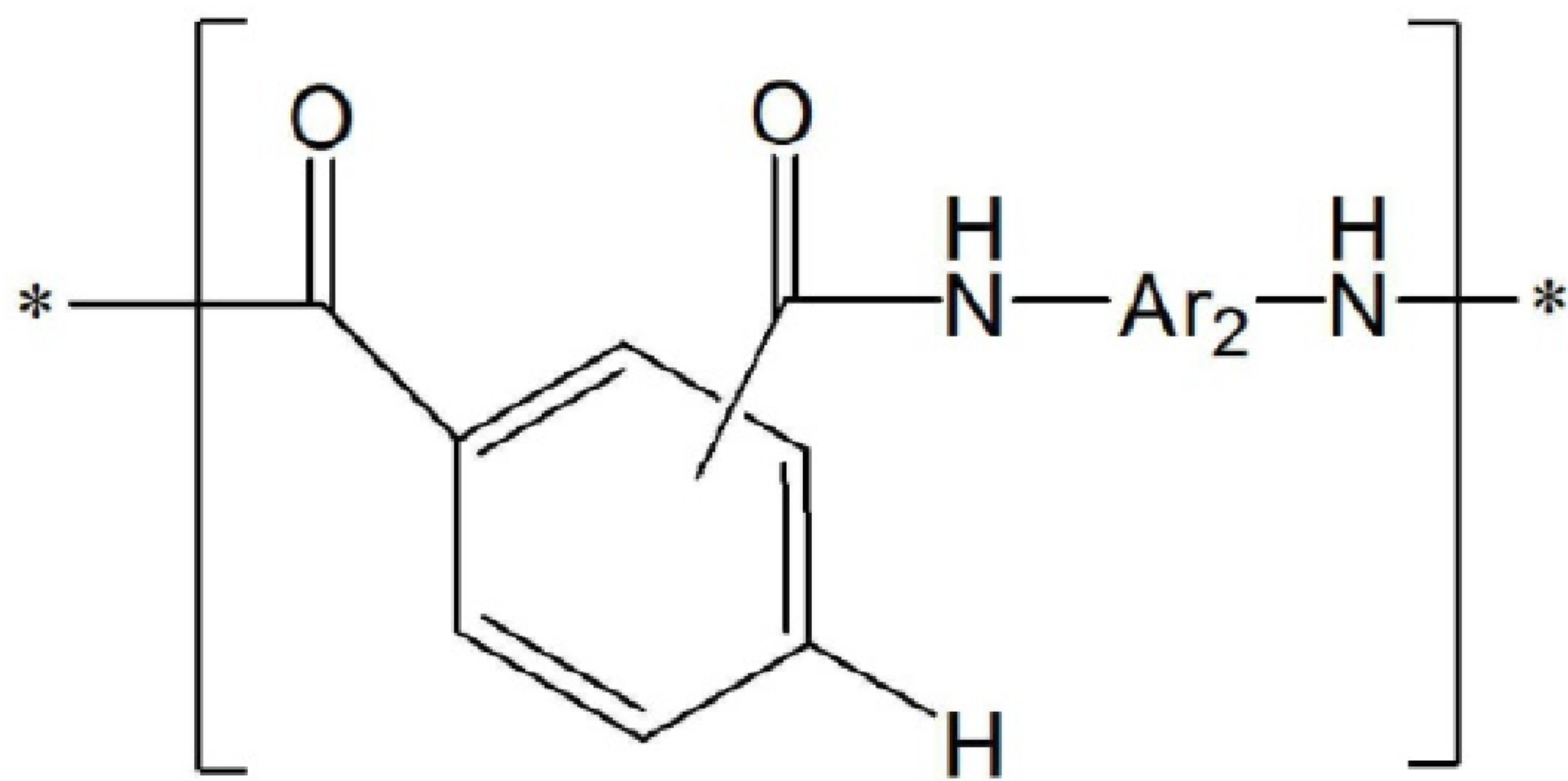
度值為 3.0%或小於 3.0%。

【請求項20】 一種樹脂疊層，包括：基底，包含聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段，所述第一聚醯胺鏈段包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段，所述第二聚醯胺鏈段包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中所述第一聚醯胺鏈段及所述第二聚醯胺鏈段形成包括由以下化學式 3 表示的交叉重複單元的主鏈；以及硬塗層，形成於所述基底的至少一側上：

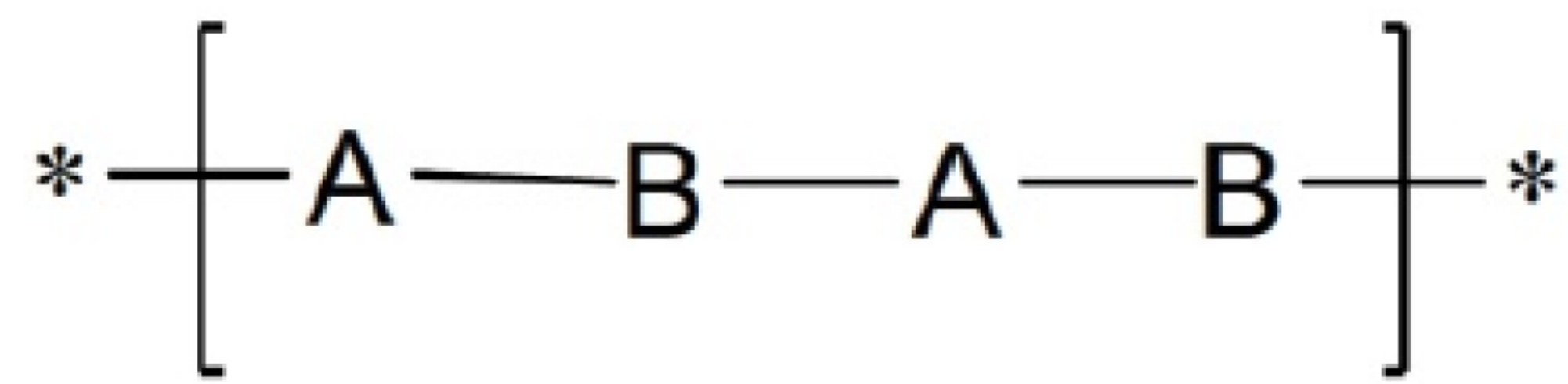
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]



在化學式 1 及化學式 2 中，

Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代

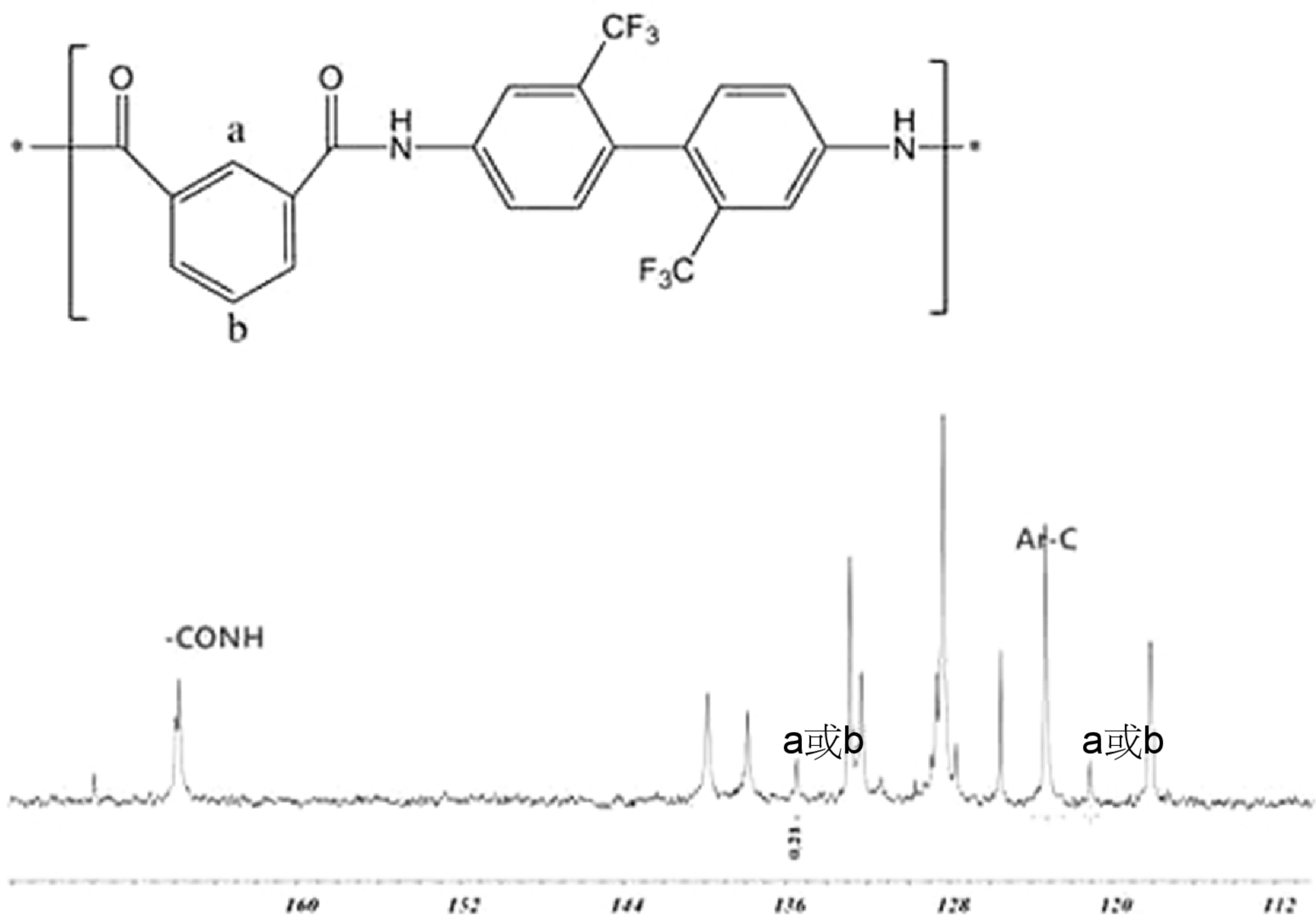
伸雜芳基，且

在化學式 3 中，

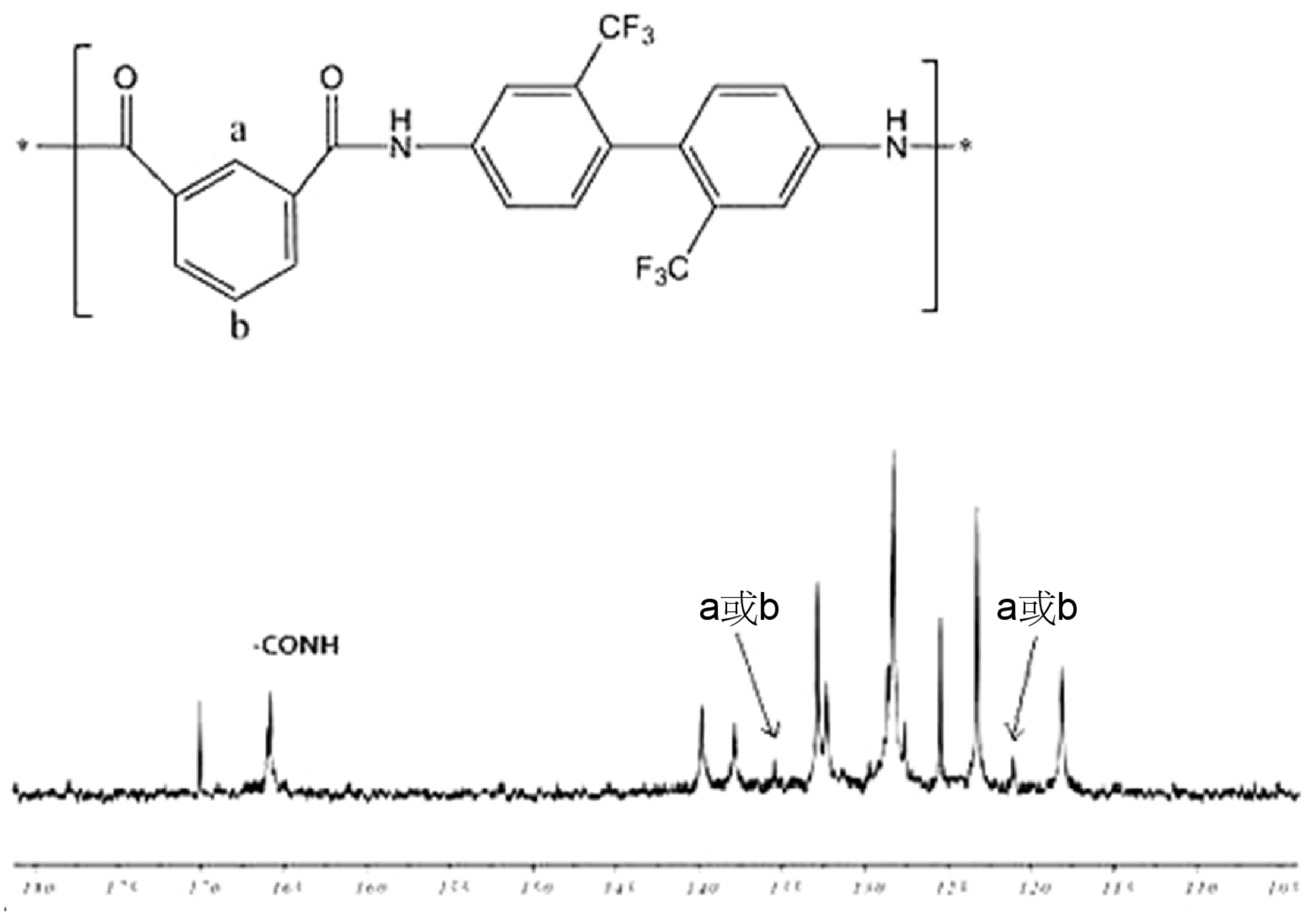
A 是所述第一聚醯胺鏈段，且

B 是所述第二聚醯胺鏈段。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【發明摘要】

【中文發明名稱】聚醯胺樹脂及其製造方法、以及包含其的聚醯胺膜及樹脂疊層

【英文發明名稱】 POLYAMIDE RESIN, MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, AND POLYAMIDE FILM AND RESIN LAMINATE COMPRISING THE SAME

【中文】本發明是有關於一種主鏈具有將兩個聚醯胺鏈段以交替方式鏈接的結構的聚醯胺樹脂、一種聚醯胺樹脂的製備方法、以及包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

【英文】 The present invention relates to a polyamide resin having a main chain having a structure in which two polyamide segments are linked in an alternating way, a preparation method thereof, and a polyamide film and resin laminate including the same.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯胺樹脂及其製造方法、以及包含其的聚醯胺膜及樹脂疊層

【英文發明名稱】 POLYAMIDE RESIN, MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, AND POLYAMIDE FILM AND RESIN LAMINATE COMPRISING THE SAME

[相關申請案的交叉參考]

【0001】 本申請案主張在韓國智慧財產局中於 2018 年 11 月 5 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2018-0134755 號、於 2018 年 12 月 3 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2018-0153911 號、於 2019 年 2 月 1 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0014022 號、於 2019 年 3 月 26 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0034611 號、於 2019 年 10 月 11 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0125890 號、於 2019 年 10 月 31 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0137544 號及於 2019 年 10 月 31 日提出申請的韓國專利申請案第 10-2019-0137545 號的優先權權益，所述韓國專利申請案的揭露內容全文併入本案供參考。

【技術領域】

【0002】 本發明是有關於一種能夠達成極佳的機械性質且具有改善的透明度的聚醯胺樹脂、一種製備聚醯胺樹脂的方法、以及一種包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

【先前技術】

【0003】 芳香族聚醯亞胺樹脂是主要具有非晶結構的聚合物，且因其剛性鏈結構而表現出極佳的耐熱性、耐化學性、電性質及尺寸穩定性。因此，該些聚醯亞胺樹脂被廣泛用作電氣/電子材料。

【0004】 然而，聚醯亞胺樹脂在其使用方面具有諸多限制，此乃因聚醯亞胺樹脂可能因存在於醯亞胺鏈中的 π 電子的電荷轉移錯合物（charge-transfer complex，CTC）的形成而顯現出深棕色，且難以確保透明度。在聚醯亞胺膜包含聚醯亞胺樹脂的情形中，聚醯亞胺膜的缺點在於表面容易被劃刻，且耐劃刻性非常弱。

【0005】 為解決聚醯亞胺樹脂的以上限制，已積極開展關於在其中引入醯胺基的聚醯胺樹脂的研究。醯胺結構會引發分子間或分子內氫鍵結，從而使得藉由例如氫鍵結等相互作用提高耐劃刻性。

【0006】 然而，由於用於聚醯胺樹脂合成的對苯二甲醯氯（terephthaloyl chloride，TPC）或間苯二甲醯氯（isophthaloyl chloride，IPC）的溶解度、反應性（空間位阻）及反應速率的差異，衍生自對苯二甲醯氯的醯胺重複單元及衍生自間苯二甲醯氯的醯胺重複單元不形成嵌段（block），且難以理想地或替代地聚合。

【0007】 因此，存在以下限制：當衍生自對醯氯單體的醯胺重複單元的嵌段形成且聚醯胺樹脂的結晶度增加時，透明度由於霧度（haze）而變差。

【0008】 此外，由於用於聚醯胺樹脂合成的單體在溶解於溶劑中的狀態下實行聚合反應，因此水分或者在溶劑中的混合所造成的

劣化使最終合成的聚醯胺樹脂的分子量難以確保達到充足水準。

【0009】 因此，不斷需要開發一種能夠同時達成透明度及機械性質的聚醯胺樹脂。

【發明內容】

[技術問題]

【0010】 本發明的目的是提供一種能夠達成極佳的機械性質且具有改善的透明度的聚醯胺樹脂。

【0011】 本發明的另一目的是提供一種用於對前述聚醯胺樹脂進行合成的聚醯胺樹脂的製備方法。

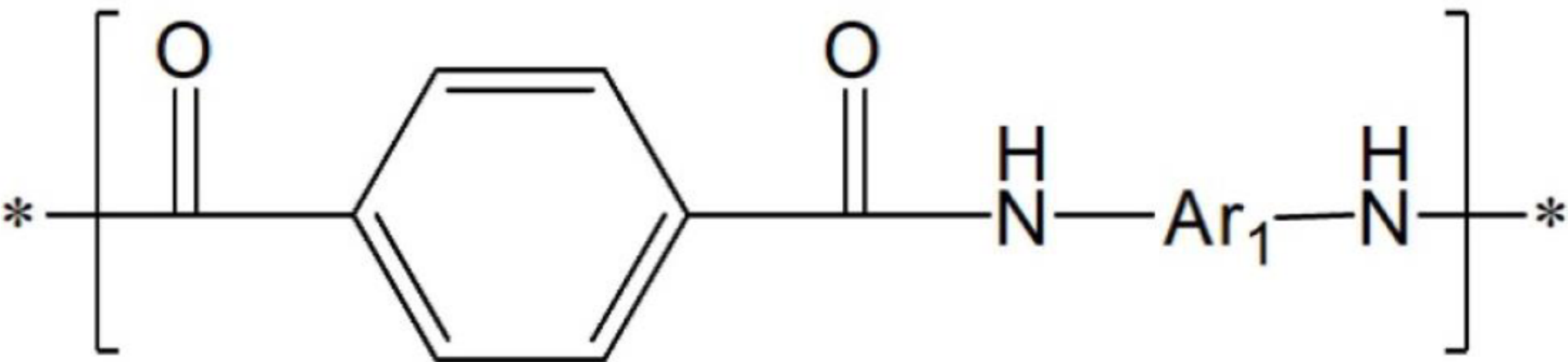
【0012】 本發明的又一目的是提供一種使用前述聚醯胺樹脂的聚合物膜及樹脂疊層。

[技術解決方案]

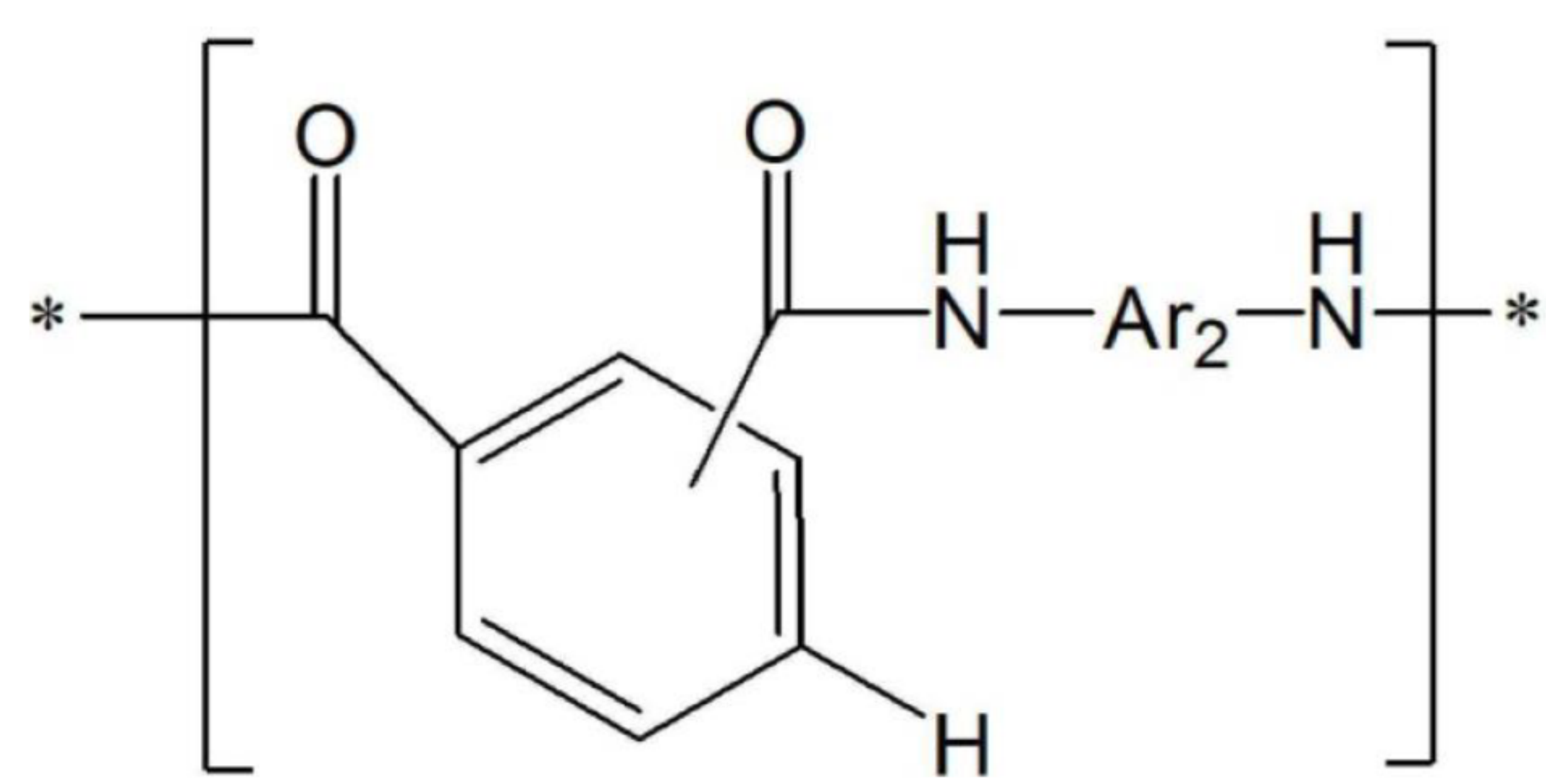
【0013】 為達成以上目的，本發明的一個態樣提供一種聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0014】

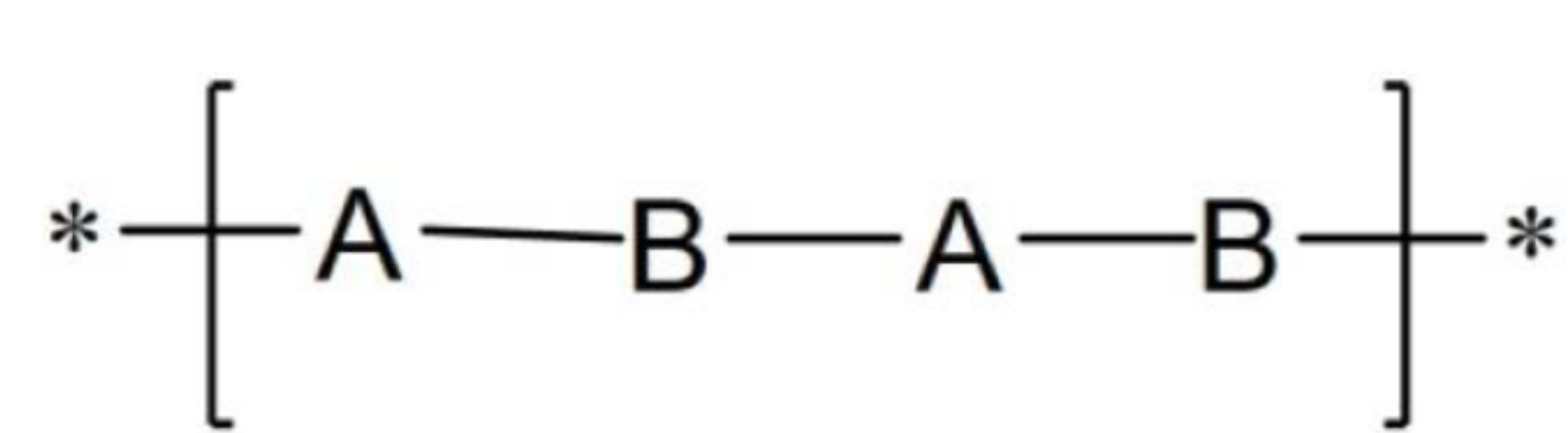
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]

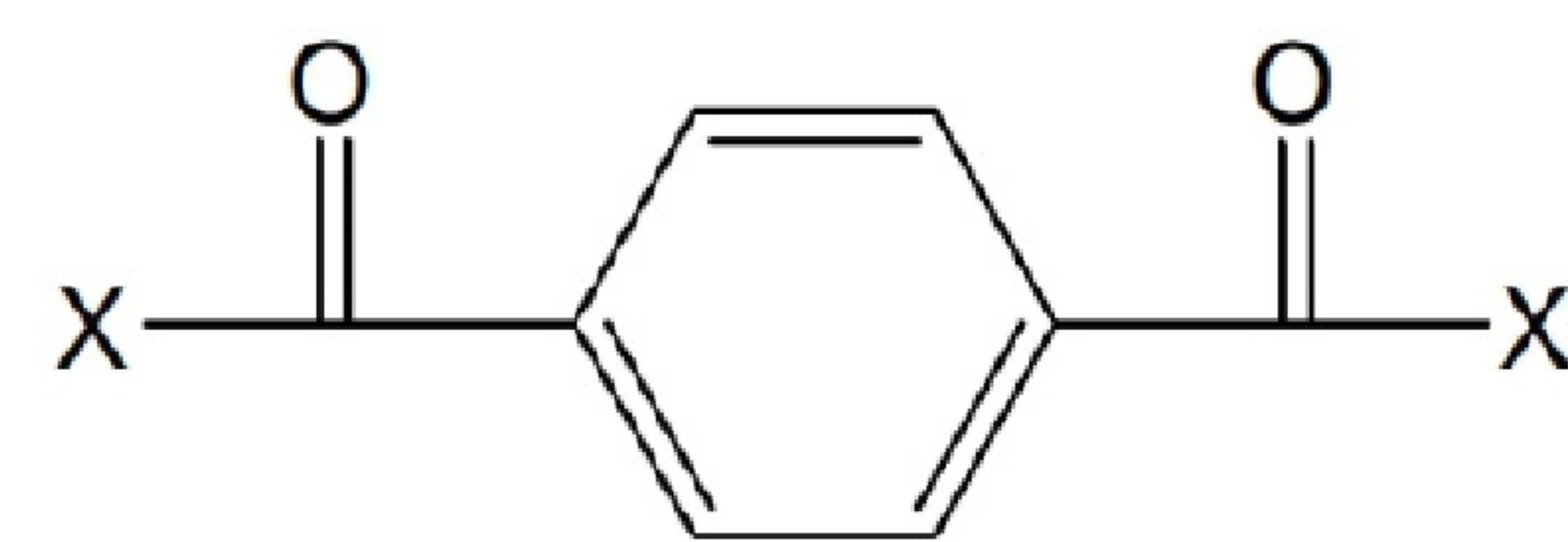


在化學式 1 至化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且在化學式 3 中，A 是第一聚醯胺鏈段，且 B 是第二聚醯胺鏈段。

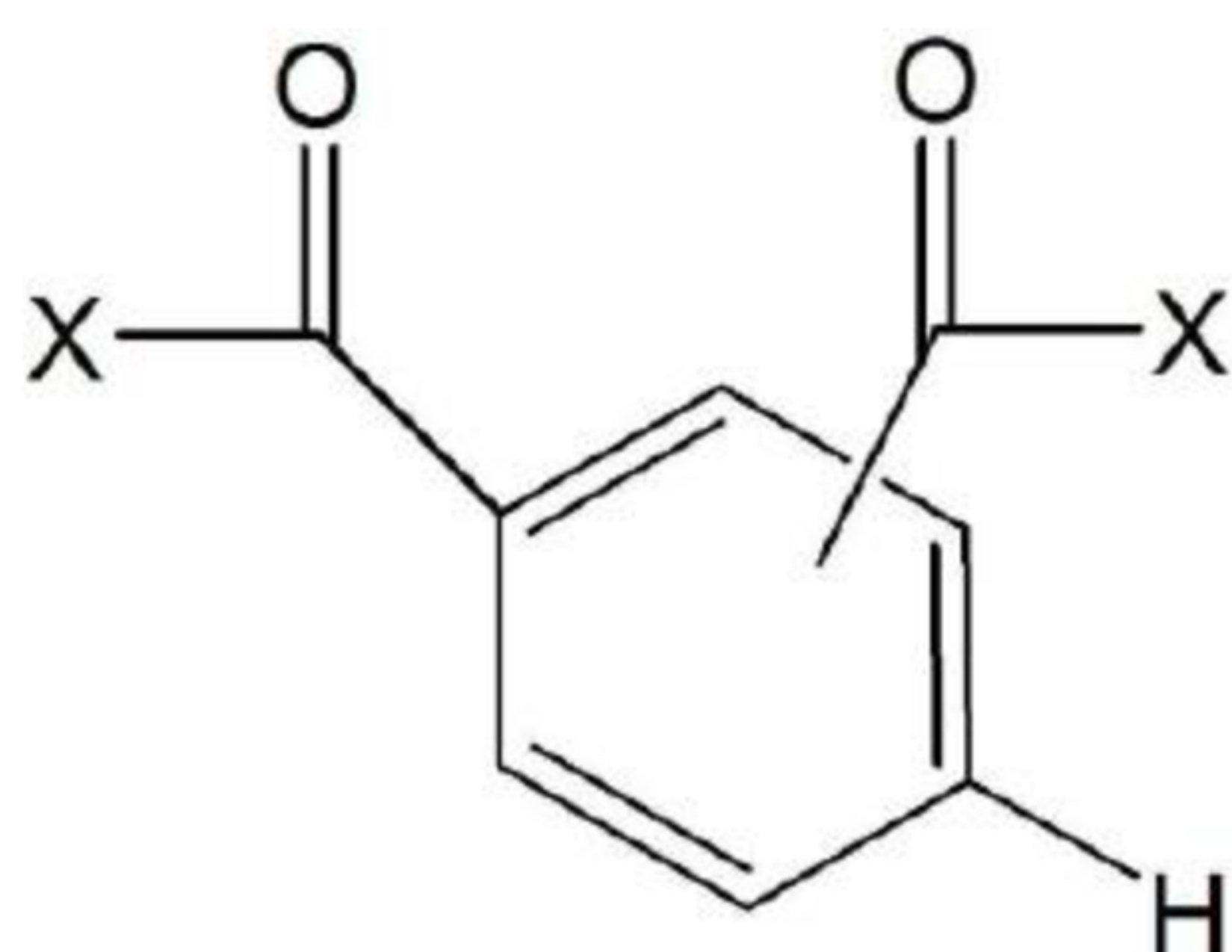
【0015】 本發明的另一態樣提供一種製備聚醯胺樹脂的方法，所述方法包括：對由以下化學式 7 表示的化合物與由以下化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟；以及使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟。

【0016】

[化學式 7]



[化學式 8]



在化學式 7 至化學式 8 中，X 是鹵素或羥基。

【0017】 本發明的另一態樣提供一種聚合物膜，所述聚合物膜包含聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0018】 本發明的又一態樣提供一種樹脂疊層，所述樹脂疊層包括：基底，包含聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段，所述第一聚醯胺鏈段包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段，所述第二聚醯胺鏈段包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈；以及硬塗層，形成於基底的至少一側上。

【0019】 在下文中，將更詳細地闡述根據本發明具體實施例的一種聚醯胺樹脂、一種聚醯胺樹脂的製備方法、以及一種包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

I. 聚醯胺樹脂

【0020】 根據本發明的一個實施例，可提供一種聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0021】 本發明者藉由實驗發現，由於如在一個實施例的聚醯胺樹脂中一樣，所述聚醯胺樹脂包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈，因此可使聚醯胺樹脂內的第一聚醯胺鏈段（其為由衍生自對苯二甲醯氯的重複單元構成的聚合物嵌段）的長度增長最小化且使聚醯胺樹脂的結晶度降低，從而實施透明的聚醯胺樹脂。基於此種發現完成了本發明。

【0022】 具體而言，在聚醯胺樹脂的主鏈中，第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈，第一聚醯胺鏈段包括衍生自 1,4-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，第二聚醯胺鏈段包括衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元或者衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的重複單元。即，第二聚醯胺鏈段位於第一聚醯胺鏈段之間，且可用於抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長。

【0023】 當以此種方式抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長時，可在降低晶體性質的同時顯著降低聚醯胺樹脂的霧度值，藉此達成極佳的透明度。

【0024】 另一方面，「在聚醯胺樹脂的主鏈中，衍生自對苯二甲醯氯或對苯二甲酸的第一聚醯胺鏈段及衍生自間苯二甲醯氯、間苯二甲酸或鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸的第二聚醯胺鏈段可交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈」被視為歸因於在下文中所述本發明的聚醯胺樹脂的製備方法中形成熔融捏合錯合物（melt-kneaded complex）。

【0025】 在下文中，將更詳細地闡述本發明的實施例。

【0026】 除非另有明確說明，否則本文中所使用的術語可定義如下。

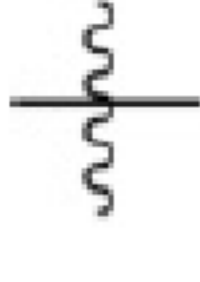
【0027】 在說明書通篇中，當一個部件「包括」一個構成元件時，除非另有具體闡述，否則此並不意味著排除另一構成元件，而是意味著可更包括另一構成元件。

【0028】 在本說明書中，取代基的實例如下所述，但不限於此。

【0029】 本文中所使用的用語「經取代」意指化合物中代替氫原子的其他官能基被鍵結，且待取代位置不受限制，只要所述位置是氫原子被取代的位置（即，取代基可被取代的位置）即可，且當二或更多個氫原子被取代時，所述二或更多個取代基可彼此相同或彼此不同。

【0030】 本文中所使用的用語「經取代或未經取代的」意指未經

選自由以下組成的群組中的一或多個取代基取代或者經所述一或多個取代基取代：氕；鹵素基；氰基；硝基；羥基；羰基；酯基；醯亞胺基；醯胺基；一級胺基；羧基；磺酸基；磺醯胺基；氧化膦基；烷氧基；芳氧基；烷基硫氧基；芳基硫氧基；烷基磺酸氧基；芳基磺酸氧基；矽烷基；硼基；烷基；鹵代烷基；環烷基；烯基；芳基；芳烷基；芳烯基；烷基芳基；烷氧基矽烷基；芳基膦基；或含有 N 原子、O 原子及 S 原子中的至少一者的雜環基，抑或未經以上所例示取代基中與二或更多個取代基鏈接的取代基取代或經所述取代基取代。舉例而言，「與二或更多個取代基鏈接的取代基」可為聯苯基。即，聯苯基亦可為芳基，或者可被解釋為與兩個苯基鏈接的取代基。較佳地，鹵代烷基可用作取代基，且鹵代烷基的實例包括三氟甲基。

【0031】 本文中所使用的記法  或  意指鏈接至另一取代基的鍵，直接鍵結意指在表示為 L 的部分中不存在其他原子的情形。

【0032】 在本說明書中，烷基是衍生自烷烴的單價官能基，且可為直鏈或支鏈。直鏈烷基的碳原子數並無特別限制，但是較佳為 1 至 20。此外，支鏈烷基的碳原子數為 3 至 20。烷基的具體實例包括甲基、乙基、丙基、正丙基、異丙基、丁基、正丁基、異丁基、第三丁基、第二丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、戊基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、己基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基己基、辛基、正辛基、第三辛基、1-甲基庚基、2-乙基

己基、2-丙基戊基、正壬基、2,2-二甲基庚基、1-乙基-丙基、1,1-二甲基-丙基、異己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基、2,6-二甲基庚烷-4-基等，但並非僅限於此。

【0033】 在本說明書中，芳基是衍生自芳烴的單價官能基，且並無特別限制，但是較佳地具有 6 至 20 個碳原子，且可為單環芳基或多環芳基。單環芳基可包括但不限於苯基、聯苯基、三聯苯基等。多環芳基可包括但不限於萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthracenyl)、菲基 (phenanthryl)、芘基 (pyrenyl)、芘基 (perylene)、蒽基 (chrysenyl)、芴基 (fluorenyl) 等。芳基可為經取代或未經取代的。

【0034】 在本說明書中，伸芳基是衍生自芳烴的二價官能基，且除伸芳基是二價官能基以外，可應用對如上定義的芳基的說明。舉例而言，伸芳基可為伸苯基、伸聯苯基、三伸聯苯基、萘基、芴基、芘基、菲基、芘基、稠四苯基 (tetracenyl)、蒽基等。伸芳基可為經取代或未經取代的。

【0035】 在本說明書中，雜芳基包括除碳以外的一或多個原子，即一或多個雜原子，且具體而言，雜原子可包括選自由 O、N、Se 及 S 等組成的群組的一或多個原子。雜芳基的碳原子數並無特別限制，但是較佳地為 4 至 20，且雜芳基可為單環或多環的。雜環基的實例包括噻吩基 (thiophene group)、呋喃基 (furan group)、吡咯基 (pyrrole group)、咪唑基 (imidazolyl group)、噻唑基 (thiazolyl group)、噁唑基 (oxazolyl group)、噁二唑基 (oxadiazolyl

group)、吡啶基 (pyridyl group)、聯吡啶基 (bipyridyl group)、
嘧啶基 (pyrimidyl group)、三嗪基 (triazinyl group)、三唑基
(triazolyl group)、吡啶基 (acridyl group)、噻嗪基 (pyridazinyl
group)、吡嗪基 (pyrazinyl group)、喹啉基 (quinolinyl group)、
喹唑啉基 (quinazolinyl group)、喹噁啉基 (quinoxalinyl group)、
呋嗪基 (phthalazinyl group)、吡啶並嘧啶基 (pyridopyrimidyl
group)、吡啶並吡嗪基 (pyridopyrazinyl group)、吡嗪並吡嗪基
(pyrazinopyrazinyl group)、異喹啉基 (isoquinolinyl group)、吲
哚基 (indolyl group)、卡唑基 (carbazolyl group)、苯並噁唑基
(benzoxazolyl group)、苯並咪唑基 (benzimidazolyl group)、苯
並噻唑基 (benzothiazolyl group)、苯並卡唑基 (benzocarbazolyl
group)、苯並噻吩基 (benzothiophene group)、二苯並噻吩基
(dibenzothiophene group)、苯並呋喃基 (benzofuranyl group)、
啡啉基 (phenanthrolinyl group)(啡啉 (phenanthroline))、噻唑基
(thiazolyl group)、異噁唑基 (isoxazolyl group)、噁二唑基
(oxadiazolyl group)、噻二唑基 (thiadiazolyl group)、苯並噻唑
基 (benzothiazolyl group)、啡噻嗪基 (phenothiazinyl group)、氮
丙啶基 (aziridyl group)、氮雜吲哚基 (azaindolyl group)、異吲哚
基 (isoindolyl group)、吲唑基 (indazolyl group)、嘌呤基 (purine
group)(嘌呤 (purine))、喋啶基 (pteridyl group)(喋啶
(pteridine))、β-卡啉基 (beta-carboline group)、萘啶基
(naphthyridyl group)(萘啶 (naphthyridine))、三吡啶基

(ter-pyridyl group)、啡嗪基 (phenaziny group)、咪唑並吡啶基 (imidazopyridyl group)、吡咯並吡啶基 (pyropyridyl group)、氮呋基 (azepine group)、吡唑基 (pyrazolyl group)、二苯並呋喃基 (dibenzofuranyl group) 等，但並非僅限於此。雜芳基可為經取代或未經取代的。

【0036】 在本說明書中，伸雜芳基具有 2 至 20 個、或 2 至 10 個或 6 至 20 個碳原子。對於含有 O、N 或 S 作為雜原子的伸芳基，除伸雜芳基是二價官能基以外，可應用對如上定義的雜芳基的說明。伸雜芳基可為經取代或未經取代的。

【0037】 在本說明書中，鹵素的實例包括氟、氯、溴或碘。

【0038】 聚醯胺樹脂可包含：第一聚醯胺鏈段，包括由化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段。

【0039】 在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 彼此相同或彼此不同，且各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子、經選自由烷基、鹵代烷基及胺基組成的群組的一或多個取代基取代的伸芳基。更佳地，其可為 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-伸聯苯基。

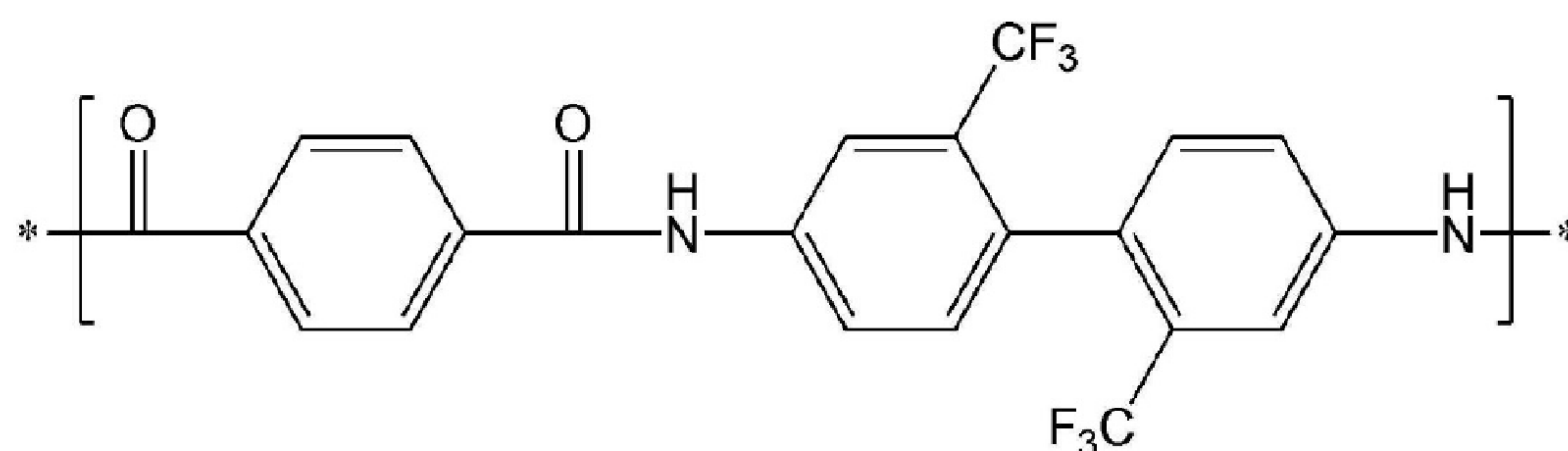
【0040】 更具體而言，在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 可為衍生自芳香族二胺單體的二價有機官能基。所述芳香族二胺單體的具體實例包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-伸聯苯基二胺 (2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB)、2,2'-二

甲基-4,4'-二胺基聯苯胺 (2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine)、4,4'-二胺基二苯基磺 (4,4'-diaminodiphenyl sulfone)、4,4'-(9-伸芴基)二苯胺 (4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline)、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)磺 (bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone)、2,2',5,5'-四氯聯苯胺 (2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine)、2,7-二胺基芴 (2,7-diaminofluorene)、4,4'-二胺基八氟基聯苯基 (4,4'-diaminooctafluorobiphenyl)、間苯二胺 (m-phenylenediamine)、對苯二胺 (p-phenylenediamine)、4,4'-氧基二苯胺 (4,4'-oxydianiline)、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基 (2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl)、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷 (2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane)、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯 (1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene) 及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺 (4,4'-diaminobenzanilide)。芳香族二胺單體可為 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 或 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺。

【0041】 第一聚醯胺鏈段可包括由化學式 1 表示的重複單元或者由化學式 1 表示的重複單元構成的嵌段。

【0042】 由化學式 1 表示的重複單元的具體實例包括由以下化學式 1-1 表示的重複單元。

[化學式 1-1]



【0043】 由化學式 1 表示的重複單元是衍生自 1,4-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，具體而言，是藉由對苯二甲醯氯或對苯二甲酸與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的醯胺重複單元。由於線性分子結構，在聚合物中鏈堆砌（chain packing）及配向（alignment）可保持恆定，且聚醯胺膜的表面硬度及機械性質可得到改善。

【0044】 1,4-芳香族二醯基化合物的具體實例包括對苯二甲醯氯或對苯二甲酸。此外，芳香族二胺單體的實例可包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-(9-仲芴基)二苯胺、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砜、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基八氟基聯苯基、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-氧基二苯胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、間伸二甲苯基二胺（m-xylylenediamine）、對伸二甲苯基二胺（p-xylylenediamine）及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺。

【0045】 較佳地，1,4-芳香族二醯基化合物可包括對苯二甲醯氯或對苯二甲酸，且芳香族二胺化合物可包括 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺。

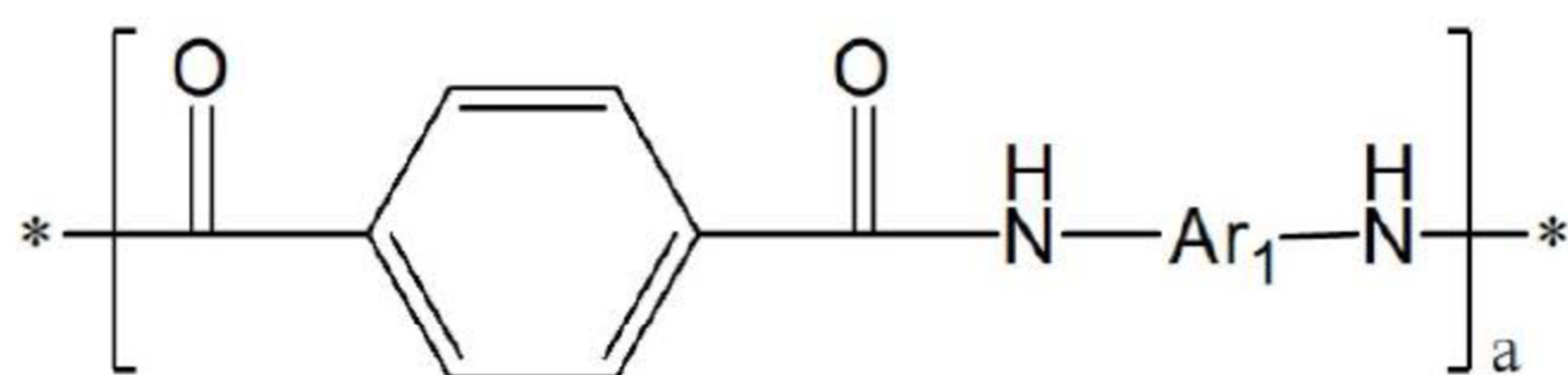
【0046】 第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量（number average molecular weight，Mn）可為 100 克/莫耳（g/mol）或大於 100 克/莫耳且為 5000 克/莫耳或小於 5000 克/莫耳、或 100 克/莫耳或大

於 100 克/莫耳且為 3000 克/莫耳或小於 3000 克/莫耳、或 100 克/莫耳或大於 100 克/莫耳且為 2500 克/莫耳或小於 2500 克/莫耳、或 100 克/莫耳或大於 100 克/莫耳且為 2450 克/莫耳或小於 2450 克/莫耳。當第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量增加超過 5000 克/莫耳時，第一聚醯胺鏈段的鏈變得過長，且因此聚醯胺樹脂的結晶度可能增加。因此，聚醯胺樹脂可能具有高霧度值，且因此其可能難以確保透明度。第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量的量測方法的實例不受限制，但是例如，可藉由小角度 X 射線散射（small-angle X-ray scattering，SAXS）分析來證實第一聚醯胺鏈段的數目平均分子量。

【0047】 第一聚醯胺鏈段可由以下化學式 5 表示。

【0048】

[化學式 5]



在化學式 5 中，Ar₁是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且 a 是 1 至 5 的整數。在化學式 5 中，當 a 為 1 時，化學式 5 可為由化學式 1 表示的重複單元。在化學式 5 中，當 a 為 2 至 5 時，化學式 5 可為由化學式 1 表示的重複單元構成的嵌段。在化學式 5 中，關於 Ar₁的細節包括以上在化學式 1 中闡述的內容。

【0049】 以聚醯胺樹脂中總共所含有的重複單元計，由化學式 1 表示的重複單元的比率可為 40 莫耳% (mol%) 至 95 莫耳%、50 莫耳%至 95 莫耳%、或 60 莫耳%至 95 莫耳%、或 70 莫耳%至 95 莫耳%、或 50 莫耳%至 90 莫耳%、或 50 莫耳%至 85 莫耳%、或 60 莫耳%至 85 莫耳%、或 70 莫耳%至 85 莫耳%、或 80 莫耳%至 85 莫耳%、或 82 莫耳%至 85 莫耳%。

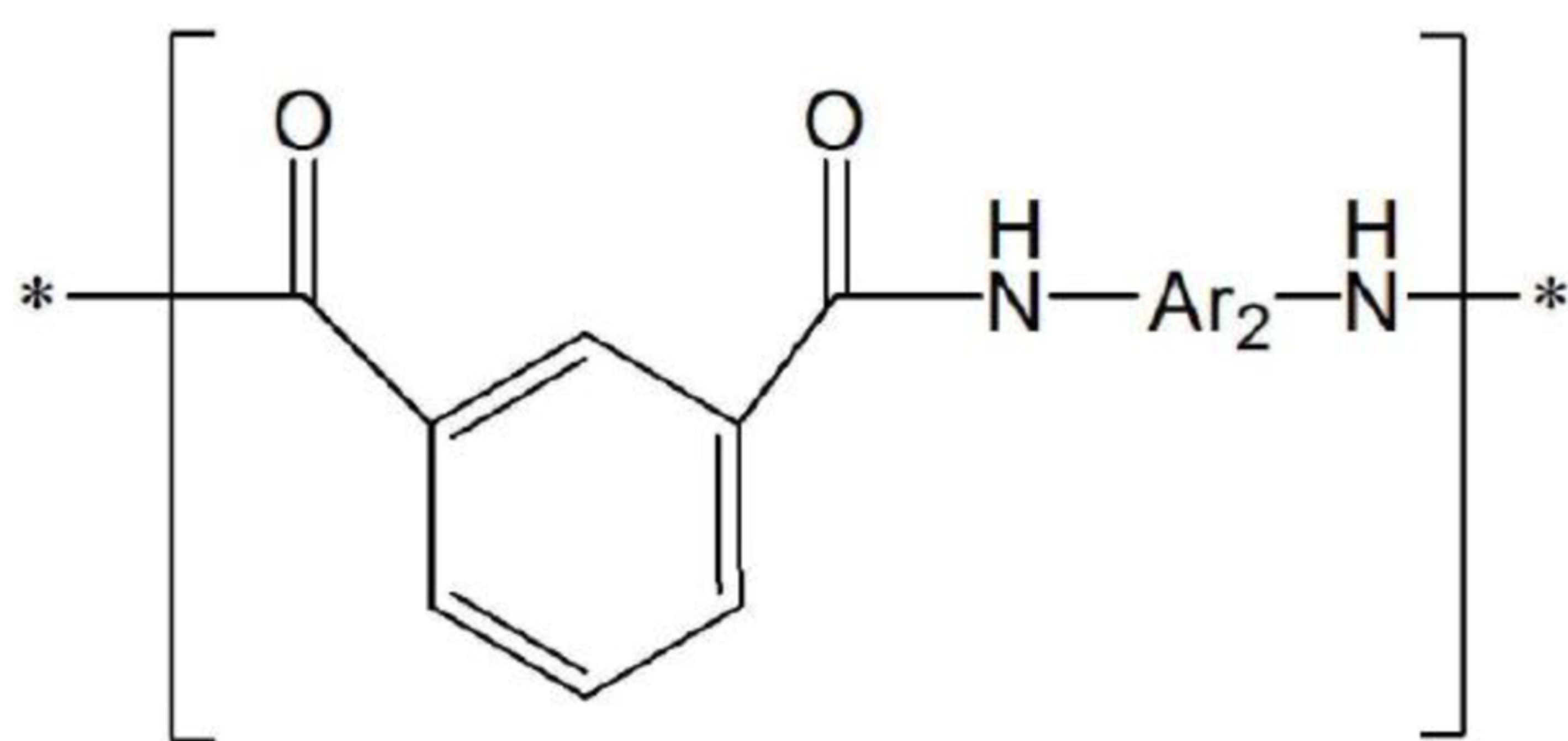
【0050】 藉由此種方式，其中以上述含量包含由化學式 1 表示的重複單元的聚醯胺樹脂可確保充足水平的分子量，藉此確保極佳的機械性質。

【0051】 第二聚醯胺鏈段可包括由化學式 2 表示的重複單元或由化學式 2 表示的重複單元構成的嵌段。由化學式 2 表示的重複單元可包括衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元、或衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的重複單元、或者所述醯胺重複單元與所述重複單元的混合物。

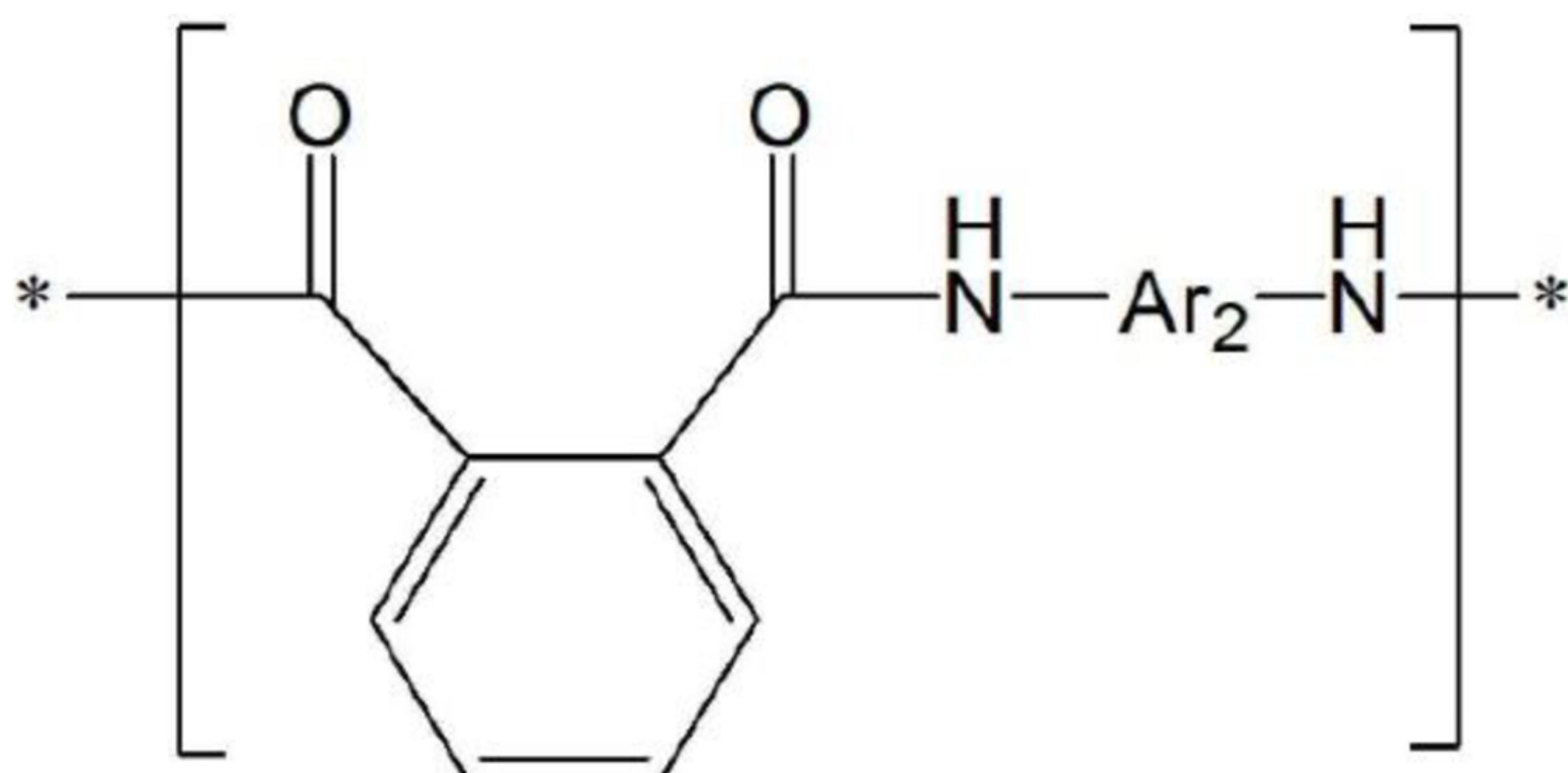
【0052】 更具體而言，由化學式 2 表示的重複單元可包括選自由以下化學式 2-1 表示的重複單元或由化學式 2-2 表示的重複單元的一種類型的重複單元。

【0053】

[化學式 2-1]



[化學式 2-2]



在化學式 2-1 至化學式 2-2 中， Ar_2 是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基。關於 Ar_2 的細節包括以上在化學式 2 中闡述的內容。

【0054】 由化學式 2-1 表示的重複單元是衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，具體而言是藉由間苯二甲醯氯與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的重複單元，且由化學式 2-2 表示的重複單元是衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，具體而言是藉由鄰苯二甲醯氯與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的重複單元。

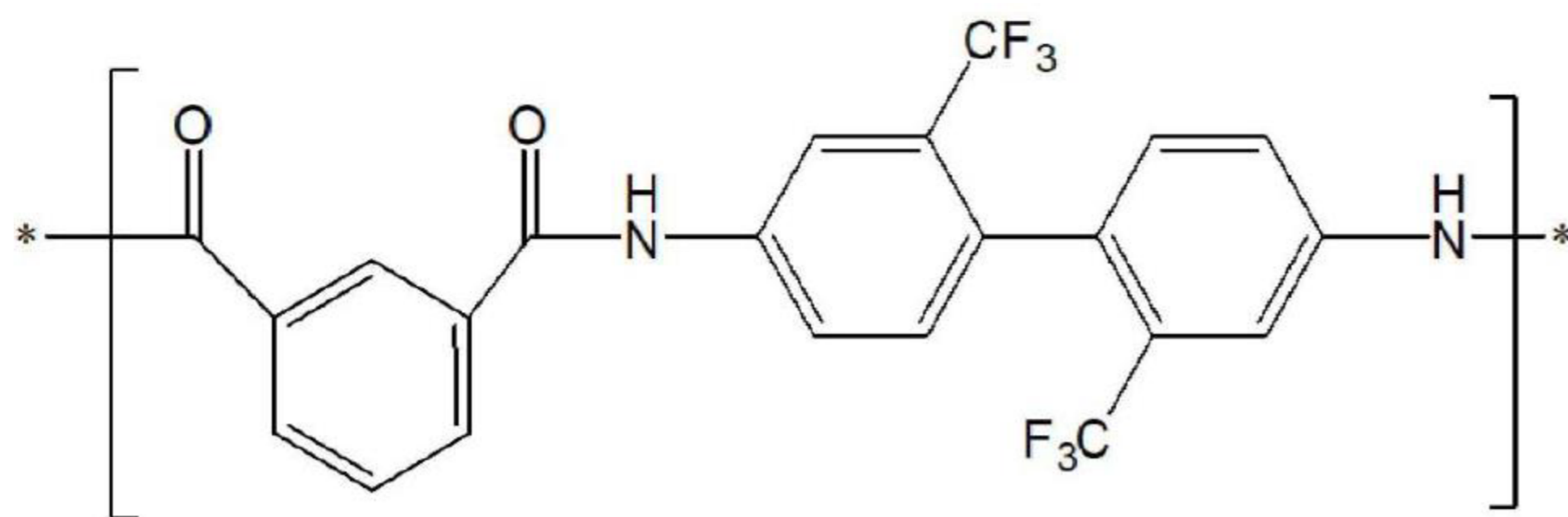
【0055】 1,2-芳香族二醯基化合物的具體實例包括鄰苯二甲醯氯或鄰苯二甲酸。此外，1,3-芳香族二醯基化合物的具體實例包括間

苯二甲醯氯或間苯二甲酸。芳香族二胺單體的實例包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-(9-伸苐基)二苯胺、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、2,7-二胺基苐、4,4'-二胺基八氟基聯苯基、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-氧基二苯胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、間伸二甲苯基二胺、對伸二甲苯基二胺及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺。

【0056】 較佳地，1,2-芳香族二醯基化合物包括鄰苯二甲醯氯或鄰苯二甲酸，1,3-芳香族二醯基化合物包括間苯二甲醯氯或間苯二甲酸，且芳香族二胺化合物可包括 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺。

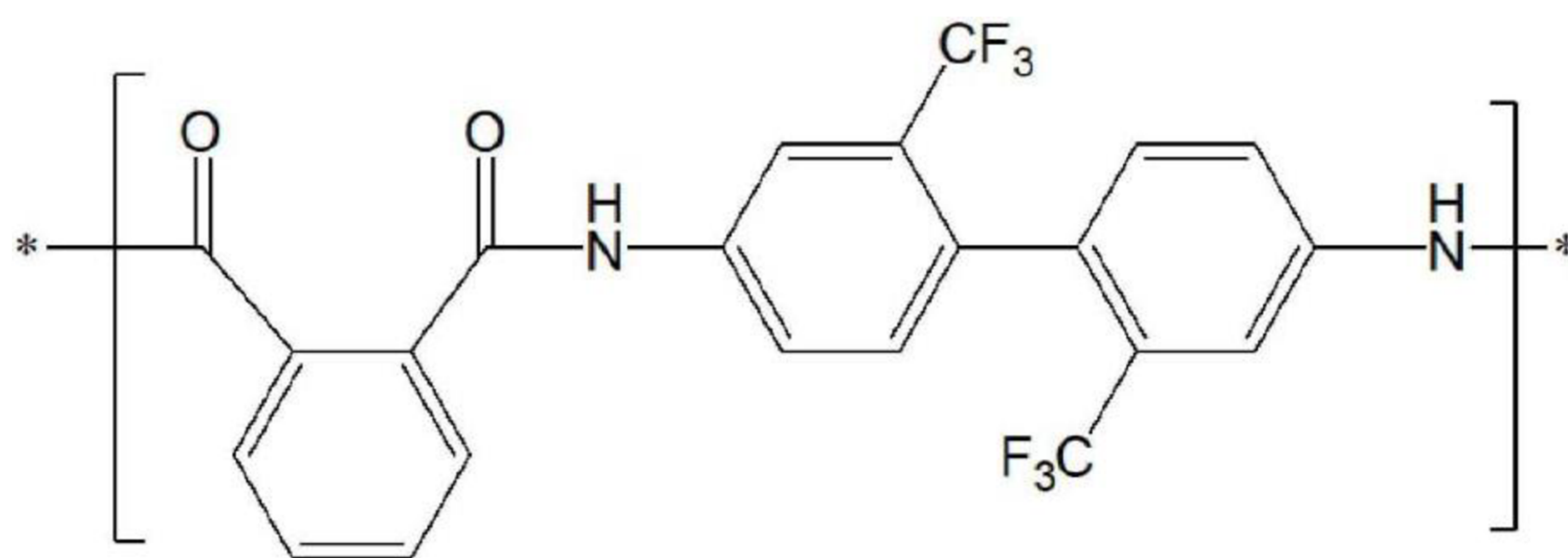
【0057】 由化學式 2-1 表示的重複單元的具體實例包括由以下化學式 2-4 表示的重複單元。

[化學式 2-4]



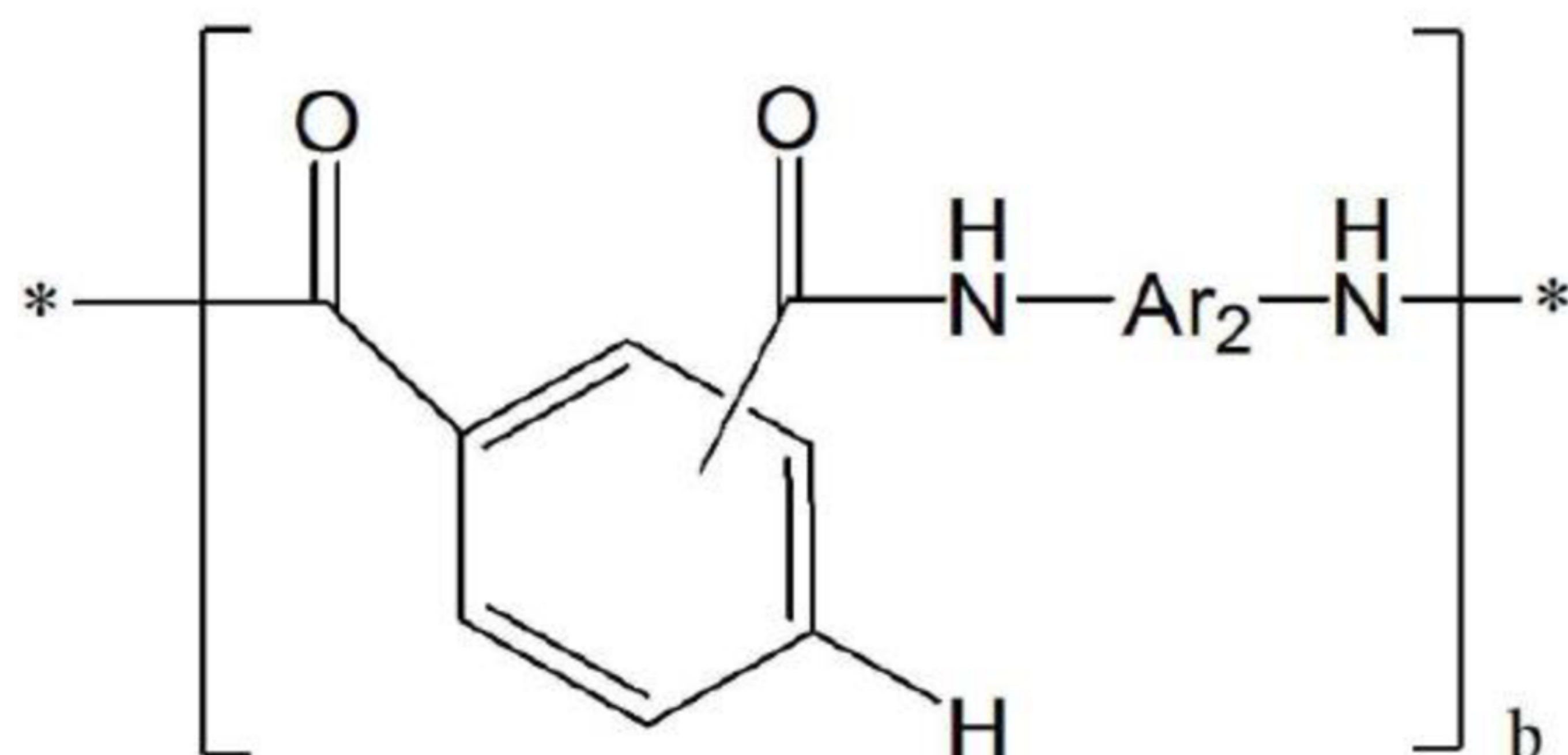
【0058】 由化學式 2-2 表示的重複單元的具體實例包括由以下化學式 2-5 表示的重複單元。

[化學式 2-5]



【0059】 另一方面，第二聚醯胺鏈段可由以下化學式 6 表示。

[化學式 6]



【0060】 在化學式 6 中，每一 Ar_2 獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且 b 是 1 至 3 或 1 至 2 的整數。在化學式 6 中，當 b 為 1 時，化學式 6 可為由化學式 2 表示的重複單元。在化學式 6 中，當 b 為 2 至 3 時，化學式 6 可為由化學式 2 表示的重複單元構成的嵌段。

【0061】 由化學式 2 表示的重複單元是藉由間苯二甲醯氯、間苯二甲酸或鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸與芳香族二胺單體的醯胺化反應形成的重複單元。由於彎曲分子結構，所述重複單元具有干擾聚合物內的鏈堆砌及配向的性質，且可增加聚醯胺樹脂中的非晶區域，且因此改善聚醯胺膜的光學性質及耐折性（folding endurance）。此外，由於此重複單元與由化學式 1 表示的重複單元

一起包含於聚醯胺樹脂中，因此可增加聚醯胺樹脂的分子量。

【0062】 以聚醯胺樹脂中總共所含有的重複單元計，由化學式 2 表示的重複單元的比率可為 5 莫耳%至 60 莫耳%、或 5 莫耳%至 50 莫耳%、或 5 莫耳%至 40 莫耳%、或 5 莫耳%至 30 莫耳%、或 10 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 40 莫耳%、或 15 莫耳%至 30 莫耳%、或 15 莫耳%至 20 莫耳%、或 15 莫耳%至 18 莫耳%。

【0063】 如上所述，其中以上述含量含有由化學式 2 表示的重複單元的聚醯胺樹脂可抑制僅由化學式 1 表示的特定重複單元組成的鏈的長度增長，且因此降低樹脂的結晶度。因此，可具有低霧度值，且因此確保極佳的透明度。

【0064】 更具體而言，以聚醯胺樹脂中總共所含有的重複單元計，由化學式 1 表示的重複單元的含量可為 60 莫耳%至 90 莫耳%、或 70 莫耳%至 95 莫耳%、或 50 莫耳%至 90 莫耳%、或 50 莫耳%至 85 莫耳%、或 60 莫耳%至 85 莫耳%、或 70 莫耳%至 85 莫耳%、或 80 莫耳%至 85 莫耳%、或 82 莫耳%至 85 莫耳%，且由化學式 2 表示的重複單元的含量可為 5 莫耳%至 40 莫耳%、或 5 莫耳%至 30 莫耳%、或 10 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 50 莫耳%、或 15 莫耳%至 40 莫耳%、或 15 莫耳%至 30 莫耳%、或 15 莫耳%至 20 莫耳%、或 15 莫耳%至 18 莫耳%。

【0065】 即，聚醯胺樹脂可增加由化學式 1 表示的重複單元的莫耳含量，且因此，由於由化學式 1 表示的重複單元的線性分子結

構而使根據聚合物內的鏈堆砌及配向改善聚醯胺膜的表面硬度及機械性質的效果最大化。此外，儘管由化學式 2 表示的重複單元具有相對低的莫耳含量，然而其可抑制僅由化學式 1 表示的特定重複單元組成的鏈的長度增長，藉此降低樹脂的結晶度。因此，可具有低霧度值，且因此確保極佳的透明度。

【0066】 第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段可形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。即，由化學式 3 表示的重複單元可包含於所述一個實施例的聚醯胺樹脂的主鏈中。

【0067】 具體而言，在聚醯胺樹脂的主鏈中，第一聚醯胺鏈段與第二聚醯胺鏈段可交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈，第一聚醯胺鏈段包括衍生自 1,4-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元，第二聚醯胺鏈段包括衍生自 1,3-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元或衍生自 1,2-芳香族二醯基化合物與芳香族二胺化合物的組合的醯胺重複單元。即，第二聚醯胺鏈段位於第一聚醯胺鏈段之間，且可用於抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長。

【0068】 當以此種方式抑制第一聚醯胺鏈段的長度增長時，可在降低晶體性質的同時顯著降低聚醯胺樹脂的霧度值，藉此達成極佳的透明度。

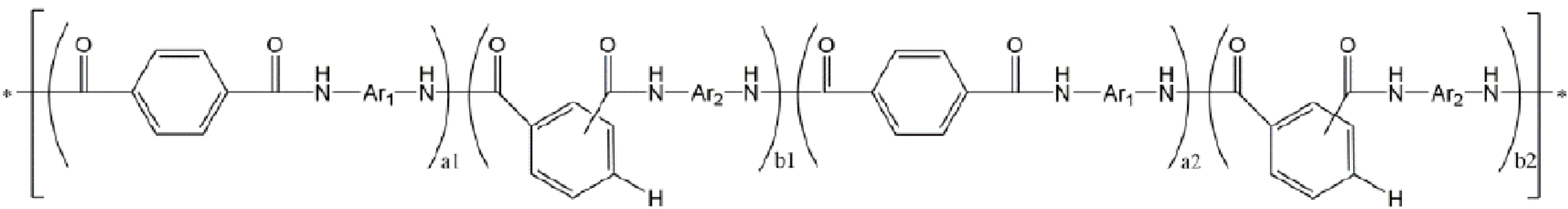
【0069】 另一方面，「在聚醯胺樹脂的主鏈中，包括衍生自對苯二甲醯氯或對苯二甲酸的重複單元的第一聚醯胺鏈段及包括衍生自間苯二甲醯氯、間苯二甲酸或鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸的重

複單元的第二聚醯胺鏈段可交替形成如在化學式 3 中所示的聚合物鏈」被視為歸因於在下文中所述本發明的聚醯胺樹脂的製備方法中形成熔融捏合錯合物。

【0070】 更具體而言，由化學式 3 表示的交替單元可為由以下化學式 4 表示的重複單元。

【0071】

[化學式 4]



在化學式 4 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，a₁ 及 a₂ 彼此相同或彼此不同，且各自獨立地是 1 至 10 或 1 至 5 的整數，且 b₁ 及 b₂ 彼此相同或彼此不同，且各自獨立地是 1 至 5 或 1 至 3 的整數。

【0072】 可藉由聚醯胺樹脂的霧度值證實，在所述一個實施例的聚醯胺樹脂的主鏈中包括由化學式 3 表示的交替重複單元。更具體而言，可藉由小角度 X 射線散射（SAXS）分析來證實。

【0073】 聚醯胺樹脂的重量平均分子量（weight average molecular weight，M_w）可為 330000 克/莫耳或大於 330000 克/莫耳、420000 克/莫耳或大於 420000 克/莫耳、或 500000 克/莫耳或大於 500000 克/莫耳、或 330000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 500000 克/莫耳至 1000000

克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 800000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 600000 克/莫耳、或 450000 克/莫耳至 550000 克/莫耳。

【0074】 所述聚醯胺樹脂的重量平均分子量被量測為高的原因被視為歸因於在下文中所述本發明另一實施例的聚醯胺樹脂的製備方法中形成熔融捏合錯合物。當重量平均分子量降低至小於 330,000 克/莫耳時，聚醯胺樹脂具有例如可撓性及鉛筆硬度(pencil hardness) 等機械性質降低的問題。

【0075】 聚醯胺樹脂的多分散性指數(polydispersity index , PDI) 可為 3.0 或小於 3.0、或 2.9 或小於 2.9、或 2.8 或小於 2.8、或 1.5 至 3.0、或 1.5 至 2.9、或 1.6 至 2.8、或 1.8 至 2.8。藉由此種窄範圍的多分散性指數，聚醯胺樹脂可改善例如彎折性質或硬度性質等機械性質。當聚醯胺樹脂的多分散性指數超過 3.0 而變得過寬時，存在難以將上述機械性質提高至充足水平的限制。

【0076】 根據美國材料試驗協會(American Society for Testing Material , ASTM) D1003 量測的聚醯胺樹脂的霧度可為 3.0% 或小於 3.0%、或 1.5% 或小於 1.5%、1.00% 或小於 1.00%、或 0.85% 或小於 0.85%、或 0.10% 至 3.0%、或 0.10% 至 1.5%、或 0.10% 至 1.00%、或 0.50% 至 1.00%、或 0.80% 至 1.00%、或 0.81% 至 0.97%。當根據 ASTM D1003 量測的聚醯胺樹脂的霧度增加超過 3.0% 時，不透明度(opacity) 增加，且因此難以確保充足水平的透明度。

【0077】 較佳地，聚醯胺樹脂滿足重量平均分子量為 330000 克/莫耳或大於 330000 克/莫耳、420000 克/莫耳或大於 420000 克/莫

耳、或 500000 克/莫耳或大於 500000 克/莫耳、或 330000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 500000 克/莫耳至 1000000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 800000 克/莫耳、或 420000 克/莫耳至 600000 克/莫耳、或 450000 克/莫耳至 550000 克/莫耳，且同時，根據 ASTM D1003 量測的聚醯胺樹脂的霧度可為 3.0%或小於 3.0%、或 1.5%或小於 1.5%、1.00%或小於 1.00%、或 0.85%或小於 0.85%、或 0.10%至 3.0%、或 0.10%至 1.5%、或 0.10%至 1.00%、或 0.50%至 1.00%、或 0.50%至 1.00%、或 0.80%至 1.00%、或 0.81%至 0.97%。

【0078】 聚醯胺樹脂的相對黏度（根據 ASTM D 2196 量測）可為 45000 厘泊(cp)或大於 45000 厘泊、或 60000 厘泊或大於 60000 厘泊、或 45000 厘泊至 500000 厘泊、或 60000 厘泊至 500000 厘泊、或 70000 厘泊至 400000 厘泊、或 80000 厘泊至 300000 厘泊、或 100000 厘泊至 200000 厘泊、或 110000 厘泊至 174000 厘泊。當聚醯胺樹脂的相對黏度（根據 ASTM D 2196 量測）降低至小於 45000 厘泊時，在使用聚醯胺樹脂的膜模製製程中，存在模製可加工性降低且模製製程的效率降低的限制。

II. 製備聚醯胺樹脂的方法

【0079】 根據本發明的另一實施例，可提供一種製備聚醯胺樹脂的方法，所述方法包括：對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟；以及使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟。

【0080】 本發明者藉由實驗發現，當如在製備聚醯胺樹脂的方法中一樣在等於或高於熔點的溫度下將由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物混合時，可藉由由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物的熔融來製備均勻混合的單體錯合物，且當此種錯合物與芳香族二胺單體反應時，衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元或由其構成的嵌段與衍生自由化學式 8 表示的化合物的醯胺重複單元或由其構成的嵌段可交替聚合，藉此完成本發明。

【0081】 即，一個實施例的聚醯胺樹脂可藉由另一實施例的聚醯胺樹脂的製備方法獲得。

【0082】 具體而言，由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物中的每一者由於化學結構差異而在溶解性及反應性方面表現出不同的態樣。因此，即使當由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物被同時加入時，亦存在主要形成衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元且形成長嵌段的限制，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度，且使得難以確保透明度。

【0083】 因此，在聚醯胺樹脂的製備方法中，由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物不是簡單地物理混合，而是藉由在高於每一熔點的溫度下透過熔融捏合形成錯合物，誘導每一單體與芳香族二胺單體相對均勻地反應。

【0084】 同時，當合成現有聚醯胺樹脂時，由於由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物溶解於溶劑中，且接著在溶

液狀態下與芳香族二胺單體反應，因此存在水分或者在溶劑中的混合所造成的劣化使最終合成的聚醯胺樹脂的分子量降低的限制。此外，由於由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物的溶解度不同，因此主要形成衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元且形成長嵌段，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度，且使得難以確保透明度。

【0085】 因此，在聚醯胺樹脂的製備方法中，當藉由在低於每一熔點（ -10°C 至 30°C 、或 0°C 至 30°C 、或 10°C 至 30°C ）的溫度下進行冷卻而使藉由對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合所獲得的錯合物與溶解於有機溶劑中的固體粉末形式的芳香族二胺單體反應時，最終合成的聚醯胺樹脂的分子量被證實得到了提高，且藉由實驗證實極佳的機械性質得到確保。

【0086】 具體而言，根據另一實施例的製備聚醯胺樹脂的方法可包括對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合以及將熔融捏合產物固化以形成錯合物。

【0087】 在由化學式 7 表示的化合物中，X 是鹵素或羥基。較佳地，在化學式 7 中，X 是氯。由化學式 7 表示的化合物的具體實例包括對苯二甲醯氯或對苯二甲酸。

【0088】 由化學式 7 表示的化合物可藉由芳香族二胺單體的醯胺化反應形成由化學式 1 表示的重複單元。由於線性分子結構，在聚合物中鏈堆砌及配向可保持恆定，且聚醯胺膜的表面硬度及機

械性質可得到改善。

【0089】 在由化學式 8 表示的化合物中，X 是鹵素或羥基。較佳地，在化學式 8 中，X 是氯。由化學式 8 表示的化合物的具體實例包括鄰苯二甲醯氯、鄰苯二甲酸、間苯二甲醯氯或間苯二甲酸。

【0090】 由化學式 8 表示的化合物可藉由芳香族二胺單體的醯胺化反應形成由化學式 2 表示的重複單元。由於彎曲分子結構，所述重複單元具有干擾聚合物內的鏈堆砌及配向的性質，且可增加聚醯胺樹脂中的非晶區域，且因此改善聚醯胺膜的光學性質及耐折性。此外，由於此重複單元與由化學式 1 表示的重複單元一起包含於聚醯胺樹脂中，因此可增加聚醯胺樹脂的分子量。

【0091】 同時，在由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟中，熔融捏合意指在等於或高於熔點的溫度下將由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物混合。

【0092】 藉由此種方式，由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物不是簡單地物理混合，而是藉由在高於每一熔點的溫度下透過熔融捏合形成錯合物，誘導每一單體與芳香族二胺單體相對均勻地反應。

【0093】 由於由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物的溶解度不同，因此主要形成衍生自由化學式 7 表示的化合物的醯胺重複單元且形成長嵌段，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度，且使得難以確保透明度。因此，為解決該些限制，如在一個實施

例或另一實施例中一樣，第一聚醯胺鏈段與第二聚醯胺鏈段可交替形成包括由化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0094】 此時，以 100 重量份的由化學式 7 表示的化合物計，由化學式 8 表示的化合物可以 5 重量份至 60 重量份、或 5 重量份至 50 重量份、或 5 重量份至 25 重量份、或 10 重量份至 30 重量份、或 15 重量份至 25 重量份混合。藉此，可達成增加透射率及清晰度的技術效果。當以 100 重量份的由化學式 7 表示的化合物計，由化學式 8 表示的化合物以小於 5 重量份的過小的量混合時，可能出現例如變得不透明及霧度增加等技術問題。當以 100 重量份的由化學式 7 表示的化合物計，由化學式 8 表示的化合物以大於 60 重量份的過高的量混合時，可能出現例如物理性質（硬度、抗拉強度（tensile strength）等）降低等技術問題。

【0095】 此外，在藉由將熔融捏合產物固化來形成錯合物時，固化意指其中呈熔融狀態的熔融捏合產物冷卻至等於或小於熔點的溫度並固化的物理變化。藉此，所形成的錯合物可呈固態。更佳地，錯合物可為藉由附加的研磨製程（grinding process）等獲得的固體粉末。

【0096】 同時，對由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟可包括：在 50°C 或高於 50°C 的溫度下將由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物混合的步驟；以及將混合步驟的所得物冷卻的步驟。

【0097】 對苯二甲醯氯的熔點為 81.3°C至 83°C，間苯二甲醯氯的熔點為 43°C至 44°C，且鄰苯二甲醯氯的熔點可為 6°C至 12°C。藉此，當該些材料在 50°C或高於 50°C、或 90°C或高於 90°C、或 50°C至 120°C、或 90°C至 120°C、或 95°C至 110°C、或 100°C至 110°C 的溫度下混合時，熔融捏合可在高於由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物二者的熔點的溫度條件下實行。

【0098】 在將混合步驟的所得物冷卻的步驟中，熔融捏合步驟的所得物被保持在 5°C或低於 5°C、或-10°C至+5°C、或-5°C至+5°C(其為較由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物二者的熔點低的溫度條件)，因此可藉由冷卻獲得更均勻的固體粉末。

【0099】 同時，在將混合步驟的所得物冷卻的步驟之後，所述方法可更包括對冷卻步驟的所得物進行研磨的步驟。藉由研磨步驟，可製備粉末形式的固體錯合物，且在研磨步驟之後獲得的粉末的平均粒度可為 1 毫米至 10 毫米。

【0100】 用於研磨、具有此種粒度的研磨機具體包括角柱磨機 (pin mill)、鎚磨機 (hammer mill)、螺旋磨機 (screw mill)、輥磨機 (roll mill)、盤式磨機 (disc mill)、微動磨機 (jog mill) 或篩 (sieve)、顎式壓碎機 (jaw crusher) 等，但不限於上述實例。

【0101】 藉由此種方式，當由化學式 7 表示的化合物與由化學式 8 表示的化合物的熔融混合物與固體形式 (特別是固體粉末) 的芳香族二胺單體反應時，藉由在低於熔點的溫度下冷卻，由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物由於水分或其在溶劑中

的混合所造成的劣化被最小化，最終合成的聚醯胺樹脂的分子量增加，且藉此可確保聚醯胺樹脂的極佳機械性質。

【0102】 此外，在對由以下化學式 7 表示的化合物與由以下化學式 8 表示的化合物進行熔融捏合並將熔融捏合產物固化以形成錯合物的步驟之後，所述根據另一實施例的製備聚醯胺樹脂的方法可包括使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟。

【0103】 使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟中的反應可在惰性氣體下在-25°C至 25°C的溫度條件下或-25°C至 0°C的溫度條件下實行。

【0104】 所述芳香族二胺單體的具體實例包括選自由以下組成的群組的至少一者：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-(9-伸苐基)二苯胺、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、2,7-二胺基苐、4,4'-二胺基八氟基聯苯基、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-氧基二苯胺、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、間伸二甲苯基二胺、對伸二甲苯基二胺及 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺。

【0105】 更佳地，作為芳香族二胺單體，可使用 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB)、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯胺、間伸二甲苯基二胺或對伸二甲苯基二胺。

【0106】 更具體而言，使錯合物與芳香族二胺單體反應的步驟可包括：將芳香族二胺單體溶解於有機溶劑中以製備二胺溶液的步

驟；以及向二胺溶液中添加錯合物粉末的步驟。

【0107】 在將芳香族二胺單體溶解於有機溶劑中以製備二胺溶液的步驟中，包含於二胺溶液中的芳香族二胺單體可以溶解於有機溶劑中的狀態存在。溶劑的實例並無特別限制，但是例如，可無限制地使用例如 N-甲基甲醯胺（N-methylformamide）、N,N-二甲基甲醯胺（N,N-dimethylformamide，N,N-DMF）、N,N-二乙基甲醯胺（N,N-diethylformamide）、N,N-二甲基乙醯胺（N,N-dimethylacetamide，N,N-DMAc）、N,N-二乙基乙醯胺（N,N-diethylacetamide）、N,N-二甲基丙醯胺（N,N-dimethylpropionamide）、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺（3-methoxy-N,N-dimethylpropionamide）、二甲基亞砜（dimethyl sulfoxide）、丙酮（acetone）、N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone）、N-乙基-2-吡咯啉酮（N-ethyl-2-pyrrolidone）、四氫呋喃（tetrahydrofuran）、氯仿（chloroform）、 γ -丁內酯（gamma-butyrolactone）、乳酸乙酯（ethyl lactate）、3-甲氧基丙酸甲酯（methyl 3-methoxypropionate）、甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone）、甲苯（toluene）、二甲苯（xylene）、甲醇（methanol）、乙醇（ethanol）等普通的通用有機溶劑。

【0108】 在向二胺溶液中添加錯合物粉末的步驟中，錯合物粉末將與溶解於二胺溶液中的芳香族二胺單體反應。因此，由化學式 7 表示的化合物及由化學式 8 表示的化合物由於水分或其在溶劑中

的混合所造成的劣化被最小化，最終合成的聚醯胺樹脂的分子量增加，且藉此可確保聚醯胺樹脂的極佳機械性質。

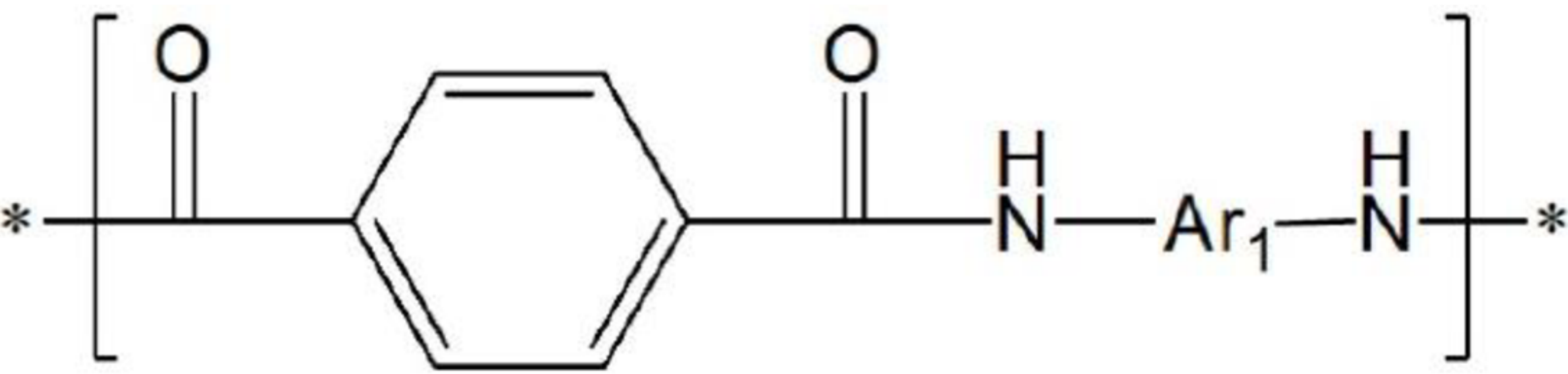
【0109】 在將混合步驟的所得物冷卻的步驟之後，藉由對冷卻步驟的所得物進行研磨的步驟，錯合物粉末可製備粉末形式的固體錯合物。在研磨步驟之後獲得的粉末的平均粒度可為 1 毫米至 10 毫米。

III. 聚合物膜

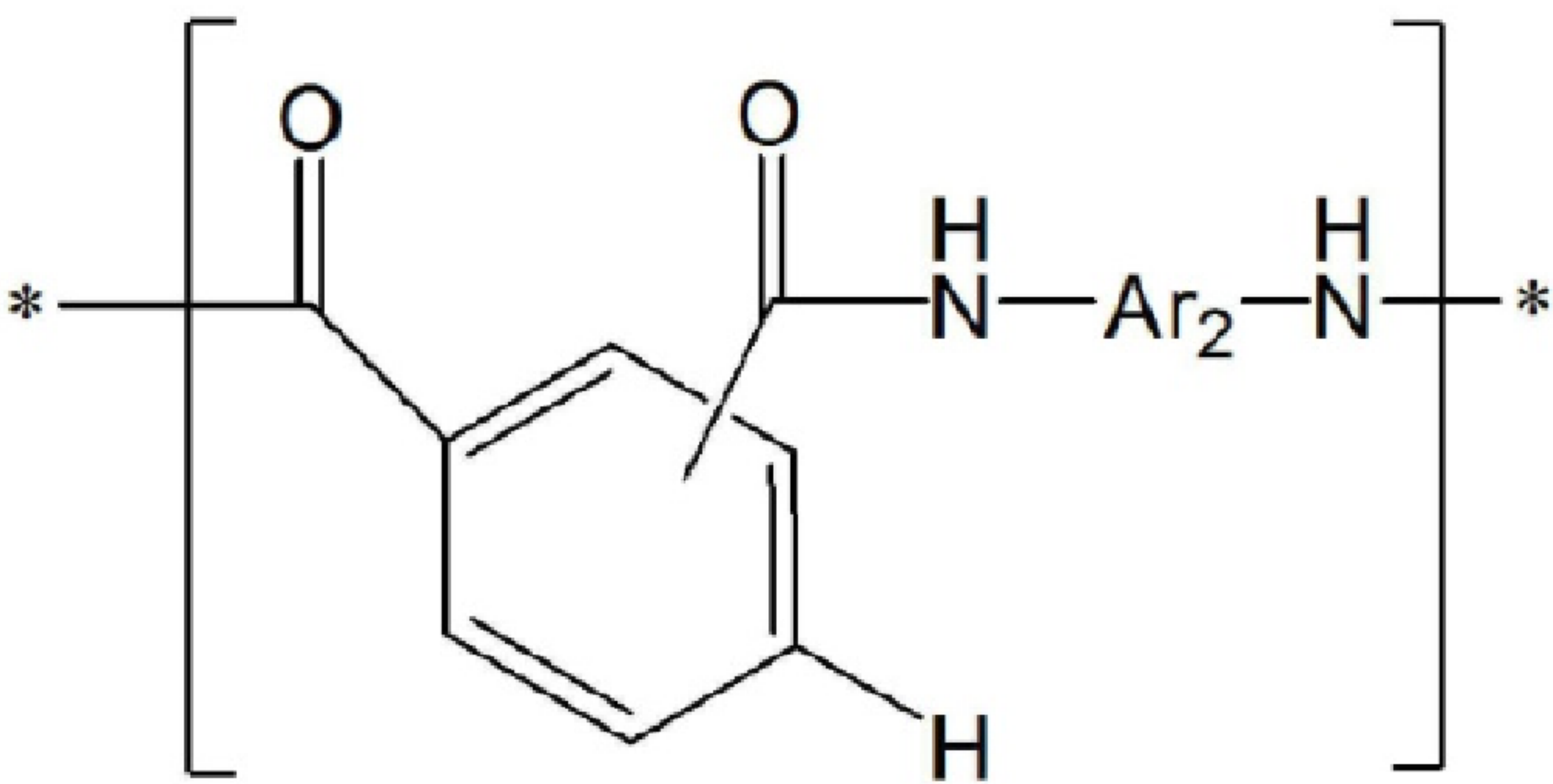
【0110】 根據本發明的另一實施例，可提供一種聚合物膜，所述聚合物膜包含：第一聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段；以及第二聚醯胺鏈段，包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈。

【0111】

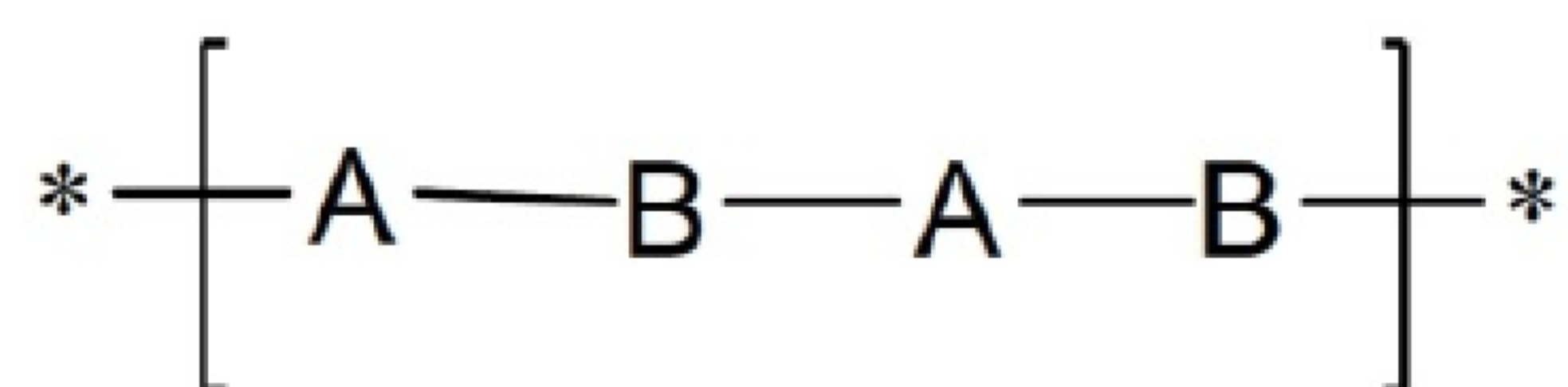
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]



在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且在化學式 3 中，A 是第一聚醯胺鏈段，且 B 是第二聚醯胺鏈段。關於聚醯胺樹脂的細節可包括在所述一個實施例中闡述的所有細節。

【0112】 更具體而言，所述聚合物膜可包含一個實施例的聚醯胺樹脂或其固化產物。固化產物意指藉由所述一個實施例的聚醯胺樹脂的固化製程獲得的材料。

【0113】 當使用所述一個實施例的聚醯胺樹脂製備膜時，可達成極佳的光學性質及機械性質，且同時可提供可撓性，使得所述聚合物膜可用作各種模製製品的材料。舉例而言，所述聚醯胺膜可應用於顯示基底、顯示保護膜、觸摸面板、可折疊裝置的視窗蓋（window cover）等。

【0114】 所述聚醯胺膜的厚度並無特別限制，但是例如，其可在 0.01 微米至 1000 微米的範圍內自由調節。當所述聚醯胺膜的厚度增加或減少特定值時，在所述聚醯胺膜中量測的物理性質亦可能改變特定值。

【0115】 所述聚醯胺膜可藉由例如乾式方法或濕式方法等傳統方法使用所述一個實施例的聚醯胺樹脂來製備。舉例而言，所述

聚醯胺膜可藉由將含有一個實施例的聚醯胺樹脂的溶液塗佈於任意支撐件上以形成膜、使溶劑自薄膜蒸發並對薄膜進行乾燥的方法來形成。若需要，則可進一步實行對所述聚醯胺膜的拉伸及熱處理。

【0116】 由於所述聚醯胺膜是使用所述一個實施例的聚醯胺樹脂來生產，因此其可在無色且透明的同時表現出極佳的機械性質。

【0117】 具體而言，根據 ASTM D1003 針於厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的聚醯胺膜的霧度值為 3.0%或小於 3.0%、或 1.5%或小於 1.5%、1.00%或小於 1.00%、或 0.85%或小於 0.85%、或 0.10%至 3.0%、或 0.10%至 1.5%、或 0.10%至 1.00%、或 0.50%至 1.00%、或 0.80%至 1.00%、或 0.81%至 0.97%。當根據 ASTM D1003 量測的聚醯胺膜的霧度增加超過 3.0%時，不透明度增加，且因此難以確保充足水平的透明度。

【0118】 根據 ASTM E313 針對厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的聚醯胺膜的黃度指數（yellowness index，YI）為 4.0 或小於 4.0、或 3.0 或小於 3.0、或 0.5 至 4.0、或 0.5 至 3.0。當根據 ASTM E313 量測的聚醯胺膜的黃度指數（YI）增加超過 4.0 時，不透明度增加，且因此難以確保充足水平的透明度。

【0119】 此外，對於厚度為 50 ± 2 微米的樣本，所述聚醯胺膜對於波長為 550 奈米的可見光的透射率（T，@550 奈米）可為 86%或大於 86%或者 86%至 90%。對於波長為 388 奈米的可見光的透射率（T，@388 奈米）可為 50.00%或大於 50.00%或者 60.00%或

大於 60.00%。

【0120】 此外，針於厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的聚醯胺膜的耐折性（角度為 135° 的往復彎折循環（reciprocating bending cycle）的數目，速率為 175 轉/分（revolutions per minute，rpm），曲率半徑（radius of curvature）為 0.8 毫米且載荷（load）為 250 克）可為 4000 個循環或大於 4000 個循環、或 7000 個循環或大於 7000 個循環、或 9000 個循環或大於 9000 個循環、或 4000 個循環至 20000 個循環、或 7000 個循環至 20000 個循環、或 9000 個循環至 20000 個循環。

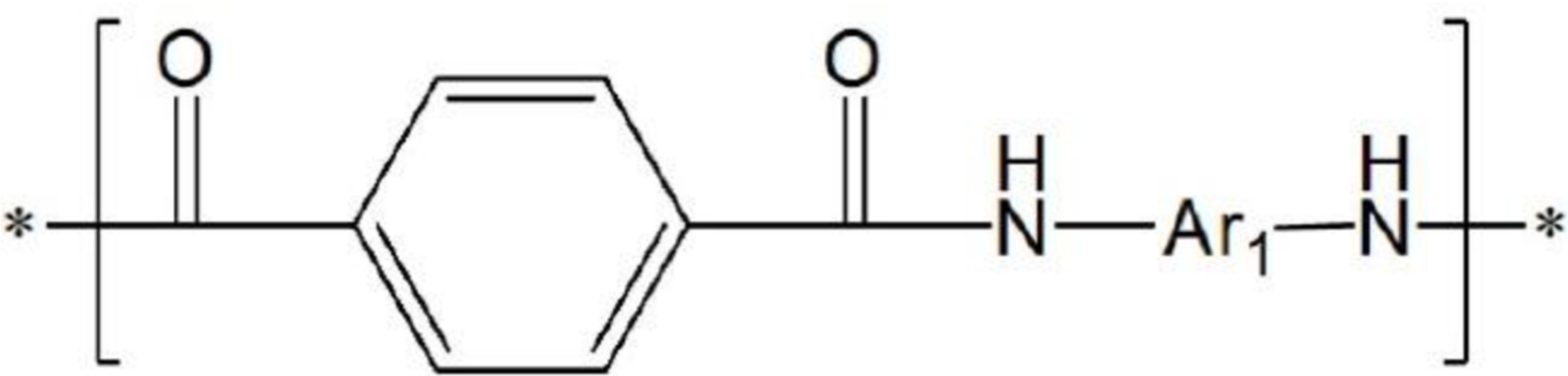
【0121】 此外，根據 ASTM D3363 針對厚度為 50 ± 2 微米的樣本量測的所述聚醯胺膜的鉛筆硬度值可為 1H（硬度）或大於 1H、或 3H 或大於 3H、或 1H 至 4H、或 3H 至 4H。

IV. 樹脂疊層

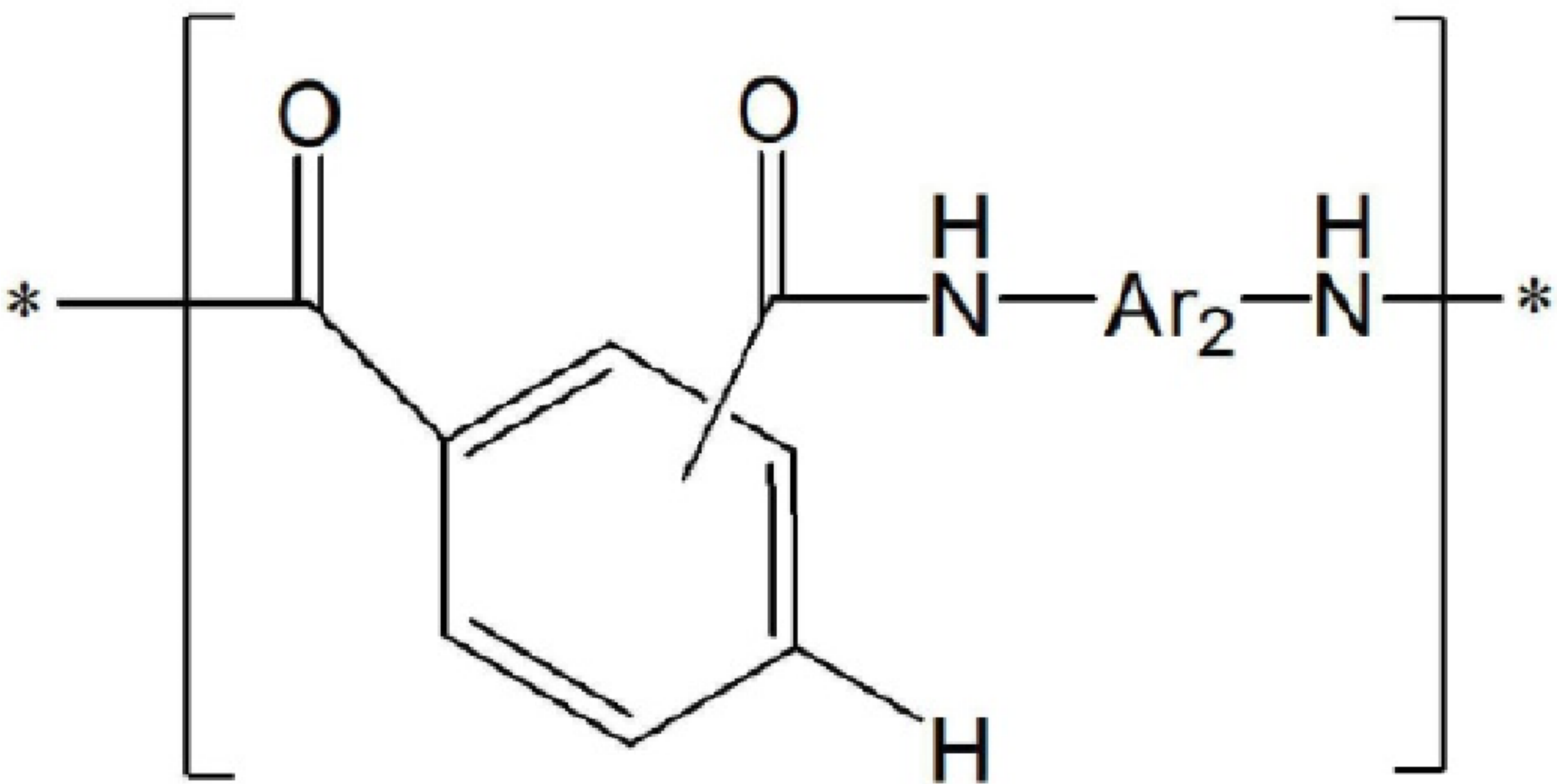
【0122】 根據本發明的又一態樣，可提供一種樹脂疊層，所述樹脂疊層包括：基底，包含聚醯胺樹脂，所述聚醯胺樹脂包含第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段，第一聚醯胺鏈段包括由以下化學式 1 表示的重複單元或由其構成的嵌段，第二聚醯胺鏈段包括由以下化學式 2 表示的重複單元或由其構成的嵌段，其中第一聚醯胺鏈段及第二聚醯胺鏈段形成包括由以下化學式 3 表示的交替重複單元的主鏈；以及硬塗層，形成於基底的至少一側上。

【0123】

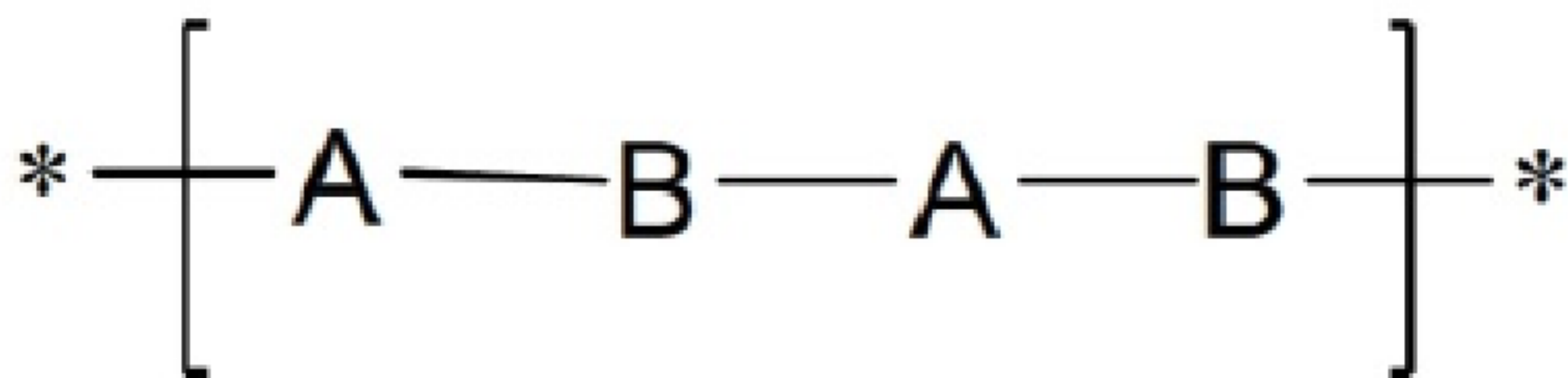
[化學式 1]



[化學式 2]



[化學式 3]



在化學式 1 及化學式 2 中，Ar₁ 及 Ar₂ 各自獨立地是具有 6 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸芳基，或者是具有 2 至 20 個碳原子的經取代或未經取代伸雜芳基，且在化學式 3 中，A 是第一聚醯胺鏈段，且 B 是第二聚醯胺鏈段。關於聚醯胺樹脂的細節可包括在所述一個實施例中闡述的所有細節。

【0124】 基底可包含一個實施例的聚醯胺樹脂，且其亦可包括另一實施例的聚合物膜。關於所述聚醯胺樹脂的細節可包括在所述一個實施例中闡述的所有細節，且關於所述聚合物膜的細節可包括在另一實施例中闡述的所有細節。

【0125】 硬塗層可形成於基底的至少一側上。硬塗層可形成於基底的一側或兩側上。當硬塗層僅形成於基底的一側上時，包含選自由聚醯亞胺系聚合物、聚碳酸酯系聚合物、聚酯系聚合物、聚(甲

基)丙烯酸烷基酯系聚合物、聚烯烴系聚合物及多環烯烴系聚合物組成的群組的一或多種聚合物的聚合物膜可形成於基底的相對側上。

【0126】 硬塗層的厚度可為 0.1 微米至 100 微米。

【0127】 硬塗層可不受特別限制地使用，只要其是硬塗層領域中已知的材料即可。舉例而言，硬塗層可包含為可光固化樹脂 (photocurable resin) 的黏結劑樹脂以及分散於黏結劑樹脂中的無機顆粒或有機顆粒。

【0128】 硬塗層中所含有的可光固化樹脂是當利用例如紫外射線等光進行照射時可引起聚合反應的可光固化化合物的聚合物，且可為此項技術中傳統上使用的聚合物。然而，較佳地，可光固化化合物可為多官能(甲基)丙烯酸酯單體或寡聚物。此時，就確保硬塗層的物理性質而言，(甲基)丙烯酸酯系官能基的數目為 2 至 10、2 至 8、或 2 至 7 是有利的。作為另一選擇，可光固化化合物可為選自由以下組成的群組的至少一者：季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三烯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯。

【0129】 舉例而言，無機顆粒可為例如二氧化矽、鋁、鈦或鋅等金屬原子或者其氧化物或氮化物。二氧化矽細顆粒、氧化鋁顆粒、

氧化鈦顆粒、氧化鋅顆粒等可彼此獨立地使用。

【0130】 無機顆粒的平均半徑可為 100 奈米或小於 100 奈米或者 5 奈米至 100 奈米。有機顆粒的類型不受限制，且例如，可使用平均粒度為 10 奈米至 100 微米的聚合物顆粒。

【0131】 所述樹脂疊層可用作顯示裝置的基底或覆蓋視窗等。所述樹脂疊層具有高可撓性及耐彎折性以及高透射率及低霧度性質，因此其可用作撓性顯示裝置的基底或覆蓋視窗。即，可實施包括所述樹脂疊層的顯示裝置，或者包括所述樹脂疊層的撓性顯示裝置。

[有益效果]

【0132】 根據本發明，可提供一種能夠達成極佳的機械性質且具有改善的透明度的聚醯胺樹脂、一種製備聚醯胺樹脂的方法以及一種包含聚醯胺樹脂的聚醯胺膜及樹脂疊層。

【圖式簡單說明】

【0133】

圖 1 示出在實例 1 的（1）中獲得的聚醯胺樹脂的碳 13 核磁共振（Carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance， ^{13}C -NMR）光譜。

圖 2 示出在實例 2 的（1）中獲得的聚醯胺樹脂的 ^{13}C -NMR 光譜。

【實施方式】

【0134】 在下文中，將藉由實例更詳細地闡述本發明的實施例。然而，該些實例僅是出於說明目的而呈現，且不旨在限制本發明

的範圍。

<製備實例：醯氯錯合物的製備>

製備實例 1

【0135】 向裝備有攪拌器、氮注入裝置、滴液漏斗及溫度控制器的 1000 毫升 4 頸圓燒瓶(反應器)中添加了 549.4 克(2.704 莫耳)對苯二甲醯氯(TPC; 熔點: 83°C)及 120.6 克(0.594 莫耳)間苯二甲醯氯(IPC; 熔點: 44°C), 且在 100°C 下將混合物熔融捏合了 3 小時, 且接著在 0°C 下冷卻了 12 小時, 以製備醯氯(特別是對苯二甲醯氯及間苯二甲醯氯)的錯合物。

【0136】 隨後, 利用顎式壓碎機對醯氯錯合物進行了研磨, 以製備平均粒度為 5 毫米的粉末。

製備實例 2

【0137】 除添加了 569.5 克(2.803 莫耳)對苯二甲醯氯(TPC; 熔點: 83°C)及 100.5 克(0.495 莫耳)間苯二甲醯氯(IPC; 熔點: 44°C)以外, 以與製備實例 1 中相同的方式製備了醯氯錯合物。

<實例：聚醯胺樹脂及膜的製備>

實例 1

(1) 聚醯胺樹脂

【0138】 在向反應器中緩慢吹入氮的同時, 將 262 克 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)填充至裝備有攪拌器、氮注入裝置、滴液漏斗及溫度控制器的 500 毫升 4 頸圓燒瓶(反應器)中。接著, 將反應器溫度調節至 0°C, 且添加並溶解了 14.153 克(0.0442 莫耳) 2,2'-

雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB)。

【0139】 在添加 8.972 克 (0.0442 莫耳) 在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末的同時對混合物進行了攪拌，且使混合物在 0°C 下經歷醯胺形成反應達 12 小時。

【0140】 在反應完成之後，添加了 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 以將溶液稀釋至 5% 或小於 5% 的固體含量，且利用 1 升甲醇對所得物進行了沈澱。對所沈澱的固體進行了過濾，且接著在 100°C 下在真空下乾燥了 6 小時或大於 6 小時，以製備固態聚醯胺樹脂。

【0141】 藉由圖 1 中所示的 ^{13}C -NMR 證實，在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂含有 82 莫耳%的藉由對苯二甲醯氯 (TPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第一重複單元以及 18 莫耳%的藉由間苯二甲醯氯 (IPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第二重複單元。

(2) 聚醯胺膜

【0142】 將在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂溶解於 N,N-二甲基乙醯胺中，以製備約 10% (重量/體積) 的聚合物溶液。

【0143】 將聚合物溶液施加至聚醯亞胺系膜 (UPILEX-75s, UBE) 上，且使用膜施加器對聚合物溶液的厚度進行了均勻調節。

【0144】 接著，在 80°C 馬蒂絲烘箱 (Mathis oven) 中乾燥了 15 分鐘之後，在使氮流動的同時在 250°C 下使聚合物溶液固化了 30 分鐘，且自基底膜剝離以獲得聚醯胺膜。

實例 2

(1) 聚醯胺樹脂

【0145】 除使用在製備實例 2 中獲得的醯氯錯合物粉末代替在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

【0146】 藉由圖 2 中所示的 ^{13}C -NMR 證實，在實例 2 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂含有 85 莫耳%的藉由對苯二甲醯氯 (TPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第一重複單元以及 15 莫耳%的藉由間苯二甲醯氯 (IPC) 與 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的醯胺反應獲得的第二重複單元。

(2) 聚醯胺膜

【0147】 除使用在實例 2 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

<比較例：聚醯胺樹脂及膜的製備>

比較例 1

(1) 聚醯胺樹脂

【0148】 除不再使用在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末，而是同時添加 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 及 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC) 以實行醯胺形成反應以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0149】 除使用在比較例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

比較例 2

(1) 聚醯胺樹脂

【0150】 除不再使用在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末，而是首先添加 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 且接著以約 5 分鐘的間隔依序添加 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC) 以實行醯胺形成反應以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0151】 除使用在比較例 2 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

比較例 3

(1) 聚醯胺樹脂

【0152】 除不再使用在製備實例 1 中獲得的醯氯錯合物粉末，而是首先添加 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC) 且接著以約 5 分鐘的間隔依序添加 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 以實行醯胺形成反應以外，以與實例 1 的 (1) 中相同的方式製備了聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0153】 除使用在比較例 3 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中相同的方式製備了聚醯胺膜。

<參考例：聚醯胺樹脂及膜的製備>

參考例 1

(2) 聚醯胺樹脂

【0154】 在向反應器中緩慢吹入氮的同時，將 262 克 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 填充至裝備有攪拌器、氮注入裝置、滴液漏斗及溫度控制器的 500 毫升 4 頸圓燒瓶 (反應器) 中。接著，將反應器溫度調節至 0°C，且溶解了 7.358 克 (0.0362 莫耳) 對苯二甲醯氯 (TPC) 及 1.615 克 (0.0080 莫耳) 間苯二甲醯氯 (IPC)。

【0155】 在添加 14.153 克 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-聯苯基二胺 (TFDB) 的同時對混合物進行了攪拌，且使混合物在 0°C 下經歷醯胺形成反應達 12 小時。

【0156】 在反應完成之後，添加了 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 以將溶液稀釋至 5% 或小於 5% 的固體含量，且利用 1 升甲醇對所得物進行了沈澱。對所沈澱的固體進行了過濾，且接著在 100°C 下在真空下乾燥了 6 小時或大於 6 小時，以製備固態聚醯胺樹脂。

(2) 聚醯胺膜

【0157】 除使用在參考例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂代替在實例 1 的 (1) 中獲得的聚醯胺樹脂以外，以與實例 1 的 (2) 中

相同的方式製備了聚醯胺膜。

<實驗例>

【0158】 量測或評價了在實例、比較例及參考例中獲得的聚醯胺樹脂或聚醯胺膜的以下特性，且結果示於下表 1 中。

【0159】 (1) 厚度：使用厚度量測裝置量測了聚醯胺膜的厚度。

【0160】 (2) 黃度指數 (Y.I.)：根據 ASTM E313 的量測方法，使用 COH-400 分光光度計 (日本電色工業 (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)) 量測了聚醯胺膜的黃度指數。

【0161】 (3) 透射率：使用島津 UV-2600 紫外/可見光分光計 (Shimadzu UV-2600 UV-vis spectrometer) 量測了聚醯胺膜的總透射率。在量測結果中，示出了波長為 388 奈米的紫外光的透射率 (T, @388 奈米) 及波長為 550 奈米的可見光的透射率 (T, @550 奈米)。

【0162】 (4) 霧度：根據 ASTM D1003 試驗方法，使用 COH-400 分光光度計 (日本電色工業) 量測了聚醯胺膜的霧度值。

【0163】 (5) 分子量及多分散性指數 (PDI)：藉由凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) (沃特世 (Waters) 製造) 量測了聚醯胺樹脂的重量平均分子量 (M_w) 及數目平均分子量 (M_n)，且藉由將重量平均分子量除以數目平均分子量計算了多分散性指數 (PDI)。具體而言，使用連接兩個聚合物實驗室 PLgel MIX-B 管柱 (300 毫米長) 的 600 毫米長的管柱，藉由沃特世 2605 折射率偵測器 (Waters 2605 Refractive Index (RI) Detector) 實

行了量測，其中評價溫度為 50°C至 75°C（約 65°C），使用了 100 重量%（wt%）的 DMF 溶劑，流速為 1 毫升/分，且樣品被以 1 毫克/毫升的濃度製備並以 100 微升的量供應 25 分鐘。分子量可使用利用聚苯乙烯標準形成的校準曲線來確定。作為聚苯乙烯標準產品的分子量，使用了 7 種類型：3940/9600/31420/113300/327300/1270000/4230000。

【0164】（6）彎折性質：使用 MIT 型耐折性試驗機對聚醯胺膜的耐折性進行了評價。具體而言，將聚醯胺膜的樣本（1 公分*7 公分）裝載至耐折性試驗機中，並以 175 轉/分的速率在樣本的左側及右側上折疊至 135°的角度（曲率半徑為 0.8 毫米且載荷為 250 克），直至樣本彎折及斷裂為止。往復彎折循環的數目被量測為耐折性。

【0165】（7）黏度：在 25±0.2°C的恆定迴流系統下，根據 ASTM D 2196 量測了含有聚醯胺樹脂的溶液（溶劑：二甲基乙醯胺（DMAc），固體含量：10 重量%）的黏度：藉由布氏 DV-2T 旋轉黏度計（Brookfield DV-2T Rotational Viscometer）測定非牛頓材料的試驗方法。作為布氏矽酮標準油，使用了大量黏度範圍為 5000 厘泊至 200000 厘泊的標準溶液。所述量測是利用轉速為 0.3-100 轉/分的主軸 LV-4（64）實行，且單位為厘泊（百萬帕·秒）。

【0166】（8）鉛筆硬度：根據 ASTM D3363 試驗方法，使用鉛筆硬度試驗機量測了聚醯胺膜的鉛筆硬度。具體而言，將不同硬度值的鉛筆固定至試驗機且在聚醯胺膜上劃刻，並用肉眼或顯微

鏡觀察聚醯胺膜上劃痕的發生程度。當未觀察到大於 70%的總劃痕數目時，與鉛筆硬度對應的值被評價為膜的鉛筆硬度。

【0167】鉛筆硬度以 B 等級、F 等級及 H 等級的次序增加。在同一等級內，數字越高，則硬度越高。在所述等級內，數字越高，則硬度越高。

【表 1】

類別	實例 1	實例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	參考例 1
厚度（微米）	50	49	51	51	50	50
Y.I.	2.68	2.89	8.55	25.10	4.59	2.28
T（%）@550 奈米	88.75	88.50	85.63	75.94	87.57	88.82
T（%）@388 奈米	75.3	71.0	51.01	31.62	65.04	74.24
霧度（%）	0.81	0.97	3.43	24.21	1.61	0.40
Mw（克/莫耳）	512000	463000	412000	350000	382000	321000
彎折性質（循環）	12022	9785	5210	785	4513	6351
PDI	1.84	2.71	2.05	2.02	1.98	2.00
黏度（厘泊）	110000	174000	54000	24000	28000	18000
鉛筆硬度	3H	4H	1H	F	1H	2H

【0168】查看上表 1，使用根據製備實例 1 至製備實例 2 的醯氯錯合物粉末製備的實例的聚醯胺樹脂具有 463000 克/莫耳至 512000 克/莫耳的高重量平均分子量，且所量測的相對黏度高達 110000 厘泊至 174000 厘泊。此外，證實自實例的聚醯胺樹脂獲得的聚醯胺膜在約 50 微米的厚度下具有 2.68 至 2.89 的低黃度指數及 0.81%至 0.97%的低霧度值，藉此表現出極佳的透明度。亦證實所述聚醯胺膜具有 3H 至 4H 等級的高鉛筆硬度及在自 9785 至 12022 的往復彎折循環數目下破裂的耐折性，藉此確保極佳的機械

性質（耐劃性及耐折性）。同時，在其中在聚醯胺樹脂的合成製程中不使用根據製備實例 1 至製備實例 2 的醯氯錯合物粉末的比較例的聚醯胺樹脂的情形中，所述聚醯胺樹脂的分子量相較於實例而言降低為 321,000 克/莫耳至 412,000 克/莫耳，且所述聚醯胺樹脂的黏度相較於實例而言降低為 18,000 厘泊至 54,000 厘泊。

【0169】 另一方面，在自其中同時或依序添加 TPC 粉末及 IPC 粉末的比較例 1、比較例 2 及比較例 3 的聚醯胺樹脂獲得的聚醯胺膜的情形中，證實所述膜在約 50 微米的厚度下具有 2.28 至 25.10 的黃度指數及 1.61%至 24.21%的霧度值，此相較於實例而言有所增加，從而導致差的透明度。此被視為歸因於：在比較例 1、比較例 2 及比較例 3 中，由於 TPC 粉末與 IPC 粉末之間的溶解度及反應性的差異，因 TPC 而導致的嵌段過度形成，從而增加聚醯胺樹脂的結晶度。

【0170】 同時，在其中醯氯溶解於醯胺系溶劑中且在溶液中經受處理的參考例 1 的聚醯胺樹脂的情形中，證實參考例 1 的聚醯胺樹脂表現出為 321,000 克/莫耳的非常低的分子量，黏度顯著降低至 18000 厘泊，參考例 1 的聚醯胺樹脂在往復彎折循環數目為 6351 時破裂，且耐折性相較於實例的聚醯胺樹脂的耐折性有所降低。此被視為歸因於在溶解參考例 1 中的醯氯時發生由水分及在醯胺溶劑中的混合所造成的劣化。

【符號說明】

【0171】

無