



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201739794 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 16 日

(21) 申請案號：106111884 (22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 10 日

(51) Int. Cl. : C08G73/14 (2006.01) C08J5/18 (2006.01)

(30) 優先權：2016/04/11 南韓 10-2016-0044370
2017/04/04 南韓 10-2017-0043801

(71) 申請人：SKC 股份有限公司 (南韓) SKC CO., LTD. (KR)
南韓

(72) 發明人：李辰雨 LEE, JIN WOO (KR)；林東珍 LIM, DONG JIN (KR)；安宰仁 AHN, JAE IN (KR)；李鐘顥 LEE, JONG HO (KR)；金相佺 KIM, SANG IL (KR)；金善煥 KIM, SUN HWAN (KR)；吳大成 OH, DAE SUNG (KR)；鄭大宇 JEONG, DA WOO (KR)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：4 共 34 頁

(54) 名稱

無色且透明的聚醯胺-醯亞胺薄膜及其製備方法

COLORLESS AND TRANSPARENT POLYAMIDE-IMIDE FLIM AND PREPARATION METHOD OF THE SAME

(57) 摘要

本文揭示透明的且展現優異的諸如表面硬度等之機械特性之聚醯胺-醯亞胺薄膜及其製備方法。該聚醯胺-醯亞胺薄膜係芳族二胺、芳族二酐及芳族二羰基化合物之共聚物，其中該芳族二胺及該芳族二酐形成醯亞胺單元；該芳族二胺及該芳族二羰基化合物形成醯胺單元；且該醯胺單元佔該共聚物之 100 mol% 該等單元之 50-70 mol%，藉此展現透明性及優異的機械特性，包括表面硬度。

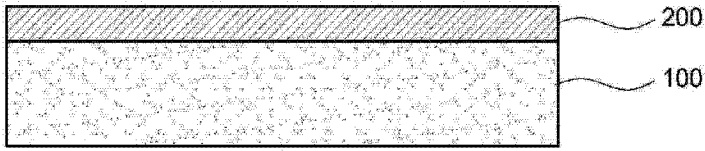
Disclosed herein are a polyamide-imide film which is transparent and exhibits superior mechanical properties such as surface hardness, etc. and a method of preparing the same. The polyamide-imide film is a copolymer of an aromatic diamine, an aromatic dianhydride, and an aromatic dicarbonyl compound, wherein the aromatic diamine and the aromatic dianhydride forms an imide unit; the aromatic diamine and the aromatic dicarbonyl compound forms an amide unit; and the amide unit accounts for 50-70 mol% of 100 mol% of the units of the copolymer, thereby exhibiting transparency and superior mechanical properties including surface hardness.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 顯示面板

200 . . . 覆蓋窗



【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

無色且透明的聚醯胺-醯亞胺薄膜及其製備方法

【英文發明名稱】

COLORLESS AND TRANSPARENT POLYAMIDE-IMIDE FLIM AND
PREPARATION METHOD OF THE SAME

【中文】

本文揭示透明的且展現優異的諸如表面硬度等之機械特性之聚醯胺-醯亞胺薄膜及其製備方法。

該聚醯胺-醯亞胺薄膜係芳族二胺、芳族二酐及芳族二羰基化合物之共聚物，其中該芳族二胺及該芳族二酐形成醯亞胺單元；該芳族二胺及該芳族二羰基化合物形成醯胺單元；且該醯胺單元佔該共聚物之 100 mol% 該等單元之 50-70 mol%，籍此展現透明性及優異的機械特性，包括表面硬度。

【英文】

Disclosed herein are a polyamide-imide film which is transparent and exhibits superior mechanical properties such as surface hardness, etc. and a method of preparing the same.

The polyamide-imide film is a copolymer of an aromatic diamine, an aromatic dianhydride, and an aromatic dicarbonyl compound, wherein the aromatic diamine and the aromatic dianhydride forms an imide unit; the aromatic diamine and the aromatic dicarbonyl compound forms an amide unit; and the amide unit accounts for 50-70 mol% of 100 mol% of the units of the copolymer, thereby exhibiting transparency and superior mechanical properties including surface hardness.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100…顯示面板

200…覆蓋窗

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

無色且透明的聚醯胺-醯亞胺薄膜及其製備方法

【英文發明名稱】

COLORLESS AND TRANSPARENT
POLYAMIDE-IMIDE FLIM AND PREPARATION
METHOD OF THE SAME

【技術領域】

【0001】 相關申請案之交叉參考

本申請案根據 35U.S.C.§119 主張 2017 年 4 月 4 日在韓國智慧財產局申請之韓國專利申請案第 10-2017-0043801 號之優先權，其揭示內容以全文引用之方式併入本文中。

發明領域

【0002】 本發明係關於一種無色且透明的且展現優異的機械特性(包括表面硬度等)之聚醯胺-醯亞胺薄膜及其製備方法。

【先前技術】

【0003】 發明背景

聚醯亞胺樹脂係藉由聚醯胺酸衍生物溶液之環閉合醯亞胺化所獲得之高度耐熱樹脂，該聚醯胺酸衍生物溶液由芳族二酐及芳族二胺或芳族二異氰酸酯聚合。

【0004】 作為芳族二酐，可使用苯均四酸二酐(PMDA)、聯苯四甲酸二酐(BPDA)等。且至於芳族二胺，可使用氧基二苯胺(ODA)、對苯二胺(p-PDA)、間苯二胺

(m-PDA)、亞甲基二苯胺(MDA)、雙胺基苯基六氟丙烷(bisaminophenylhexafluoroproane, HFDA)等。

【0005】聚醯亞胺樹脂在耐熱氧化性、耐熱性、耐輻射性、低溫特性、耐化學性等方面係優異的。因此，聚醯亞胺樹脂常作為耐熱高科技材料用於汽車、飛機、飛船等，或用作電子材料，諸如絕緣塗層、絕緣薄膜、半導體、用於 TFT-LCD 之電極保護薄膜等。

【0006】然而，因芳族環之高密度所致，聚醯亞胺樹脂往往會變成褐色或黃色。因此，聚醯亞胺樹脂不能用於諸如薄膜之需要透明性之產品。

【0007】出於此原因，已作出許多嘗試來改良聚醯亞胺薄膜之透明性。在此態樣中，韓國專利公開案第 10-2003-0009437 號藉由使用具有彎曲結構之單體及具有取代基(諸如 $-CF_3$ 等)之芳族二酐或芳族二胺單體，在不顯著降低熱特性之情況下解決了透射率及透明性問題，該彎曲結構之間位而非其對位係與諸如 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 CH_2- 等之官能基連接。然而，因展現不能令人滿意的雙折射特性或包括表面硬度、彈性模數等之機械特性，對於顯示器而言薄膜仍不適合。

【0008】因此，仍需要開發一種具有優異的光學特性(諸如透明性)及機械特性(包括表面硬度)之聚醯亞胺薄膜。

[相關技術之文獻]

專利文件

【0009】(專利文件 1) 韓國專利公開案第 10-2003-0009437 號。

【發明內容】

【0010】發明概要

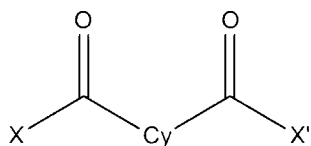
本發明之特徵及優勢可概述如下。

【0011】本發明係針對藉由充分地混合聚醯亞胺及聚醯胺而提供一種甚至在不引入無機顆粒的情況下具有優異的機械及光學特性之聚醯胺-醯亞胺薄膜。

【0012】本發明不限於上文提及。本發明將藉由以下描述更顯而易見且將藉由隨附申請專利範圍及其組合中所描述之手段來實施。

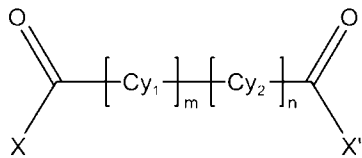
【0013】在一態樣中，本發明提供一種聚醯胺-醯亞胺薄膜，其係芳族二胺、芳族二酐、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之共聚物，其中第一芳族二羰基化合物由式 3 表示，第二芳族二羰基化合物由式 4 表示，且第二芳族二羰基化合物含有比第一芳族二羰基化合物更多的芳族環：

[式 3]



其中 X 及 X' 係相同或不同的鹵素離子，且 Cy 係經取代或未經取代之單環或四環芳族環；以及

[式 4]



其中 X 及 X' 係相同或不同的鹵素離子，相同或不同的 Cy₁ 及 Cy₂ 中之每一者係經取代或未經取代之單環至四環芳族環，m 係 0 至 5 之整數，n 係 0 至 5 之整數且 m + n 係 1 或更大。

【0014】在本發明之特定示例性實施例中，在式 3 中，Cy 可為經取代或未經取代之單環芳族環。

【0015】在本發明之特定示例性實施例中，在式 4 中，Cy₁ 及 Cy₂ 可為經取代或未經取代之單環芳族環且 m + n 可為或更大。

【0016】在本發明之特定示例性實施例中，在式 4 中，Cy₁ 或 Cy₂ 可為雙環芳族環。

【0017】在本發明之特定示例性實施例中，共聚物可含有衍生自芳族二胺及芳族二酐之醯亞胺單元；及衍生自芳族二胺及第一芳族二羰基化合物或衍生自芳族二胺及第二芳族二羰基化合物之醯胺單元，其中醯胺單元佔共聚物之 100 mol% 單元之 50-80 mol%。

【0018】在本發明之特定示例性實施例中，醯胺單元可佔共聚物之 100 mol% 單元之 60-70 mol%。

【0019】在本發明之特定示例性實施例中，芳族二胺可為 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFDB)，且芳族二酐可為 2,2-雙(3,4-二羰基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA)。

【0020】在本發明之特定示例性實施例中，第一芳族二羰基化合物可為對酞醯氯(TPC)，且第二芳族二羰基化合物可選自由以下組成之群：1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)、2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)及其混合物。

【0021】在本發明之特定示例性實施例中，衍生自1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)之單元可佔 100 mol%醯胺單元之 50-70 mol%。

【0022】在本發明之特定示例性實施例中，衍生自2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)之單元可佔 100 mol%醯胺單元之 50-70 mol%。

【0023】在本發明之特定示例性實施例中，按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜可具有 H 至 4H 之表面硬度。

【0024】在本發明之特定示例性實施例中，按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜可具有在 550 nm 下量測之 89%或更高之透射率及低於 1%之霧度。

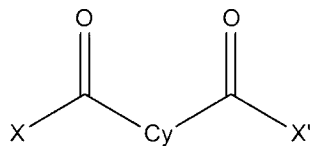
【0025】在本發明之特定示例性實施例中，按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜可具有 3 或更低之黃度係數(YI)。

【0026】在本發明之特定示例性實施例中，按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜可具有 5.0 GPa 或更大之抗張強度。

【0027】在另一態樣中，本發明提供一種含有聚醯胺

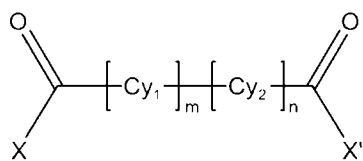
-醯亞胺薄膜之覆蓋窗，該聚醯胺-醯亞胺薄膜係芳族二胺、芳族二酐、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之共聚物，其中第一芳族二羰基化合物由式 3 表示，第二芳族二羰基化合物由式 4 表示，第二芳族二羰基化合物含有比第一芳族二羰基化合物更多的芳族環，且按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜具有在 550 nm 下量測之 89% 或更高之透射率；低於 1% 之霧度；3 或更低之黃度係數(YI)；及 5.0 GPa 或更大之抗張強度：

[式 3]



其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子，且 Cy 係經取代或未經取代之單環或四環芳族環；以及

[式 4]



其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子；Cy₁ 及 Cy₂ 彼此相同或不同且各為經取代或未經取代之單環或四環芳族環；m 係 0 至 5 之整數；n 係 0 至 5 之整數；且 m + n 係 1 或更大。

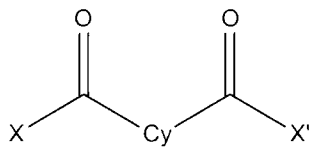
【0028】在本發明之特定示范性實施例中，按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜可具有 6 GPa 或更大之

抗張強度。

【0029】在本發明之特定示例性實施例中，按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜可具有 H 至 4H 之表面硬度。

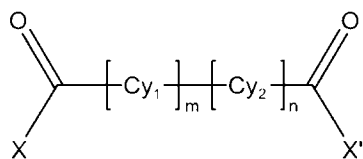
【0030】在另一態樣中，本發明提供一種顯示裝置，其包括：顯示面板；及安置於顯示面板上之覆蓋窗，其中覆蓋窗含有聚醯胺-醯亞胺薄膜，聚醯胺-醯亞胺薄膜係芳族二胺、芳族二酐、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之共聚物，其中第一芳族二羰基化合物由式 3 表示，第二芳族二羰基化合物由式 4 表示，第二芳族二羰基化合物含有比第一芳族二羰基化合物更多的芳族環，且按 20-100 μm 之厚度計，聚醯胺-醯亞胺薄膜具有在 550 nm 下量測之 89% 或更高之透射率；低於 1% 之霧度；3 或更低之黃度係數(YI)；及 5.0 GPa 或更大之抗張強度：

[式 3]



其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子，且 Cy 係經取代或未經取代之單環或四環芳族環；以及

[式 4]



其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子；C_{y1} 及 C_{y2} 彼此相同或不同且各為經取代或未經取代之單環或四環芳族環；m 係 0 至 5 之整數；n 係 0 至 5 之整數；且 m + n 係 1 或更大。

【0031】 本發明提供以下有利效應。

【0032】 根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜展現極佳的機械特性，包括表面硬度、彈性模數等，同時無色且透明。

【0033】 因此，根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜適用於可撓性顯示器之光學薄膜、覆蓋窗等。

【圖式簡單說明】

【0034】 圖 1 展示包括根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜之顯示裝置的第一示例性實施例。

【0035】 圖 2 展示包括根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜之顯示裝置的第二示例性實施例。

【0036】 圖 3 展示包括根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜之顯示裝置的第三示例性實施例。

【0037】 圖 4 展示包括根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜之顯示裝置的第四示例性實施例。

【實施方式】

【0038】 較佳實施例之詳細說明

在下文中，經由示例性實施例詳細描述本發明。可在本發明之範疇內對本發明之示例性實施例作出各種修改。然而，本發明之範疇不限於彼等示例性實施例。

【0039】在本說明書中，為避免混淆本發明，可省略對公認特徵及技術的詳述。在本說明書中，除非另外規定，否則「包括」或「含有」意謂可存在額外構成元素。

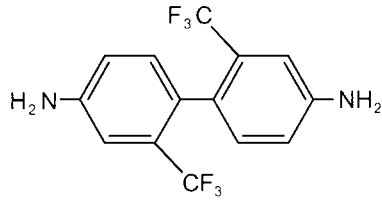
【0040】本發明之無色且透明的聚醯胺-醯亞胺薄膜可為芳族二胺、芳族二酐、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之共聚物。

【0041】共聚物可含有衍生自芳族二胺及芳族二酐之醯亞胺單元；及衍生自芳族二胺及第一芳族二羰基化合物或芳族二胺及第二芳族二羰基化合物中之任一者的醯胺單元。

【0042】由於芳族二胺與芳族二酐形成醯亞胺鍵結且與第一芳族二羰基化合物或第二芳族二羰基化合物形成醯胺鍵結，因此形成共聚物。

【0043】芳族二胺可為選自由以下組成之群的至少一者：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-苯基]丙烷(6HMDA)、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-TFDB)、3,3'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(3,3'-TFDB)、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)二苯砜(DBSDA)、雙(3-胺基苯基)砜(3DDS)、雙(4-胺基苯基)砜(4DDS)、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯(APB-133)、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯(APB-134)、2,2'-雙[3(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷(3-BDAF)、2,2'-雙[4(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷(4-BDAF)及氧基二苯胺(ODA)。更具體言之，芳族二胺可為由式 1 表示之 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFDB)。

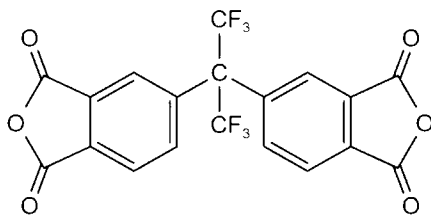
[式 1]



【0044】芳族二酐具有低雙折射率值，且因此可有助於改良聚醯胺-醯亞胺薄膜之光學特性，諸如透射率等。

【0045】芳族二酐可為選自由以下組成之群的一或多者：2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA)、4-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二甲酸酐(TDA)、4,4'-(4,4'-異亞丙基二苯氧基)雙(鄰苯二甲酸酐)(HBDA)、3,3'-(4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐)(ODPA)及 3,4,3',4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)。更具體言之，芳族二酐可為由式 2 表示之 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA)。

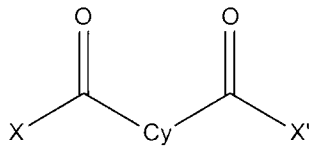
[式 2]



【0046】第一芳族二羧基化合物及第二芳族二羧基化合物可有助於改良聚醯胺-醯亞胺薄膜之機械特性，包括表面硬度、抗張強度等。

【0047】第一芳族二羧基化合物可由式 3 表示：

[式 3]

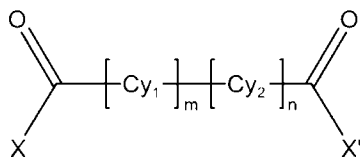


其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子，且 Cy 係經取代或未經取代之單環或四環芳族環。

【0048】在式 3 中，Cy 可為經取代或未經取代之單環芳族環。

【0049】第二芳族二羰基化合物可由式 4 表示：

[式 4]



其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子；Cy₁ 及 Cy₂ 彼此相同或不同且各為經取代或未經取代之單環或四環芳族環；m 係 0 至 5 之整數；n 係 0 至 5 之整數；且 m + n 係 1 或更大。

【0050】在式 4 中，Cy₁ 及 Cy₂ 可為經取代或未經取代之單環芳族環，且 m + n 可為 2 或更大。

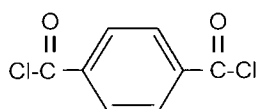
【0051】同樣，在式 4 中，Cy₁ 或 Cy₂ 可為雙環芳族環。

【0052】第二芳族二羰基化合物可含有比第一芳族二羰基化合物更多的芳族環。

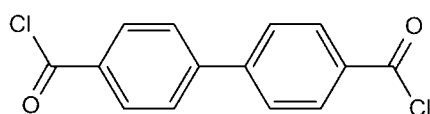
【0053】具體言之，第一芳族二羰基化合物可為由式 5 表示之對酞醯氯(TPC)，且第二芳族二羰基化合物可選

自由以下組成之群：由式 6 表示之 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)、由式 7 表示之 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)及其混合物：

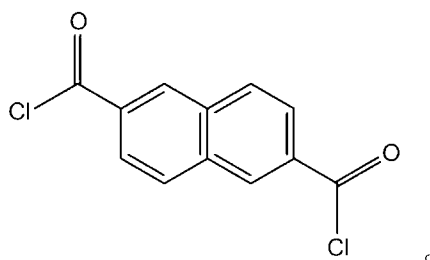
[式 5]



[式 6]



[式 7]



【0054】 更具體言之，聚醯胺-醯亞胺薄膜可含有對酞醯氯(TPC)作為第一芳族二羰基化合物，且含有 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)作為第二芳族二羰基化合物；或可含有對酞醯氯(TPC)作為第一芳族二羰基化合物，且含有 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)作為第二芳族二羰基化合物。

【0055】 衍生自芳族二胺及芳族二酐之醯亞胺單元含有芳族二酐，且因此有助於改良光學特性，包括透射率、霧度等。同樣，衍生自芳族二胺及第一芳族二羰基化合物或第二芳族二羰基化合物中之任一者的醯胺單元含有芳族

二羰基化合物，且因此有助於改良機械特性，包括表面硬度等。

【0056】 因此，藉助於聚合，醯亞胺單元及醯胺單元之含量在預定範圍內，且可獲得具有平衡及改良之光學特性、機械特性及可撓性之聚醯胺-醯亞胺薄膜。

【0057】 具體言之，醯胺單元可占共聚物之 100 mol%單元之 50-80 mol%，更佳 60-70 mol%。

【0058】 當醯胺單元之含量小於 50 mol%時，表面可能因不能令人滿意的表面硬度所致而有缺陷，且因摩擦等所致而受損。同樣，薄膜之彈性模數可能不能令人滿意。針對此等原因，薄膜可能不適合用於可撓性顯示器、覆蓋窗等。

【0059】 當醯胺單元之含量超過 80 mol%時，由於缺乏醯亞胺單元，透明性可能不能令人滿意。在此情況下，可能難以將薄膜用作顯示器之薄膜。

【0060】 且，當第一芳族二羰基化合物係對酞醯氯(TPC)且第二芳族二羰基化合物係 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)時，衍生自 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)之單元可具體地占 100 mol%醯胺單元之 50-70 mol%。當衍生自 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)之單元之含量小於 50 mol%時，由於薄膜因不能令人滿意的彈性模數所致容易經外力變形，因此薄膜可能不適合用於可撓性顯示器、覆蓋窗等。另一方面，當其超過 70 mol%時，霧度可能嚴重且因增加之黃度係數所致可

能會發生黃化。在此情況下，由於透射率不能令人滿意，因此可能難以將薄膜用作顯示器之薄膜。

【0061】 且，當第一芳族二羰基化合物係對酞醯氯(TPC)且第二芳族二羰基化合物係 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)時，衍生自 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)之單元可具體地占 100 mol% 醯胺單元之 50-70 mol%。當衍生自 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)之單元之含量小於 50 mol%時，由於薄膜因不能令人滿意的彈性模數所致容易經外力變形，因此可能難以將其用作可撓性顯示器之光學薄膜、覆蓋窗之薄膜等。另一方面，當其超過 70 mol%時，霧度可能嚴重且因增加之黃度係數所致可能會發生黃化。在此情況下，由於透射率變得不能令人滿意，因此可能難以將薄膜用作顯示器之薄膜。

【0062】 本發明之無色且透明的聚醯胺-醯亞胺薄膜可藉由包括以下步驟之方法製備：藉由向芳族二胺之溶液中添加芳族二酞來進行反應的步驟；藉由向反應產物中添加第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物來製備聚醯胺酸溶液的步驟；及藉由塗佈且乾燥聚醯胺酸溶液來製備聚醯胺-醯亞胺薄膜的步驟。

【0063】 由於已在上文給出，因此將省略關於芳族二胺、芳族二酞、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之描述。

【0064】 用於聚合反應之溶劑不受特別限制，只要其可溶解單體即可。作為已知反應溶劑，可使用一或多種選

自由以下組成之群的極性溶劑：間甲酚、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲亞砜(DMSO)、丙酮、乙酸二乙酯等。

【0065】儘管溶劑之含量不受特別限制，但其可具體為全部溶液之 40-95 wt%，更具體為 50-90 wt%，以獲得溶液之合適分子量及黏度。

【0066】儘管反應條件不受特別限制，但反應溫度可具體為-20 至 80°C 且反應時間可具體為 30 分鐘至 24 小時。更具體言之，可在諸如氬氣、氮氣等之惰性氛圍下進行反應。

【0067】儘管所得聚醯胺-醯亞胺薄膜之厚度不受特別限制，但其可具體為 10-250 μm ，更具體為 20-100 μm 。

【0068】按 20-100 μm 、更具體 30-70 μm 之厚度計，根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜可具有 H 至 4H 之表面硬度。

【0069】同樣，按 20-100 μm 之厚度計，其可具有在 550 nm 下量測之 89% 或更高之透射率、低於 1% 之霧度及 3 或更低之黃度係數(YI)。

【0070】同樣，按 20-100 μm 之厚度計，其可具有 5.0 GPa 或更大之抗張強度。

【0071】由於根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜在光學特性(包括透射率、霧度、黃度係數等)及機械特性(包括表面硬度、抗張強度等)方面均優異，因此其適用於諸如液晶顯示器(LCD)、有機發光顯示器(OLED)等之顯示裝置

之覆蓋窗。

【0072】如下組配包括根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜之顯示裝置。

【0073】如圖 1 中所示，顯示裝置可包括顯示面板 100 及安置於顯示面板 100 上之覆蓋窗 200。

【0074】顯示面板 100 可為液晶顯示面板或有機發光顯示面板。

【0075】覆蓋窗 200 經設置以保護顯示面板且可含有聚醯胺-醯亞胺薄膜。由於已在上文給出，因此將省略關於聚醯胺-醯亞胺薄膜之詳細描述。

【0076】如圖 2 中所示，顯示裝置可進一步包括插入於顯示面板 100 與覆蓋窗 200 之間的偏光板 300，或如圖 3 中所示，可進一步包括插入於顯示面板 100 與覆蓋窗 200 之間的觸摸面板 400。

【0077】偏光板 300 經設置以阻斷光沿著特定方向之透射，且若任何材料及結構之偏光板可執行此功能，則可使用其。

【0078】觸摸面板 400 在構造或結構中不受特別限制，且若可執行其功能，則可使用任一者。

【0079】如圖 4 中所示，顯示裝置可進一步包括覆蓋窗 200 及安置於覆蓋窗 200 之至少一個側面上的硬塗層 500。在圖 2 中，硬塗層 500 經展示安置於覆蓋窗 200 之上部側面上。然而，不限於此，硬塗層 500 可安置於覆蓋窗 200 之下部側面或兩側上。

【0080】硬塗層 500 之材料不受特別限制。若可改良覆蓋窗之表面硬度等，則可不受限制地使用各種材料。

【0081】覆蓋窗 200 可藉由黏附元件(圖中未示)附接至顯示面板 100。然而，不限於此，可使用例如顯示面板 100 之情形將覆蓋窗 200 安置於顯示面板 100 上。

實例

【0082】將經由實例更詳細地描述本發明。以下實例僅出於例示性目的，且熟習此項技術者將顯而易見，本發明之範疇不受實例限制。

實例 1

【0083】在 20°C 下在氮氣氛圍下將 710.8 g 二甲基乙醯胺(DMAc)填充於溫度可控制之 1 L 雙重夾套玻璃反應器中後，藉由緩慢添加將作為芳族二胺之 64 g (0.2 mol) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-TFDB)溶解於其中。隨後，將混合物攪拌 1 小時，伴以緩慢添加作為芳族二酐之 26.6 g (0.06 mol) 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA)。

【0084】隨後，添加作為第一芳族二羧基化合物之 23.4 g (0.084 mol) 1,1-聯苯基-4,4-二羧基二氯化物(BPDC)且攪拌 1 小時後，藉由添加作為第二芳族二羧基化合物之 11.4 g (0.056 mol) 對酞醯氯(TPC)且攪拌 1 小時來製備聚合物溶液。

【0085】將聚合物溶液塗佈在玻璃板上且經 80°C 之熱空氣乾燥 30 分鐘。自玻璃板移除乾燥之聚醯胺-醯亞胺

共聚物且隨後固定至栓框。隨後，藉由以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率自 80°C 加熱至 300°C 來獲得具有 $30\ \mu\text{m}$ 厚度之聚醯胺-醯亞胺薄膜。

實例 2

【0086】除了添加 $26.6\ \text{g}$ ($0.06\ \text{mol}$) 6-FDA、 $27.3\ \text{g}$ ($0.098\ \text{mol}$) BPDC 及 $8.5\ \text{g}$ ($0.042\ \text{mol}$) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

實例 3

【0087】除了添加 $35.5\ \text{g}$ ($0.08\ \text{mol}$) 6-FDA、 $20\ \text{g}$ ($0.072\ \text{mol}$) BPDC 及 $9.8\ \text{g}$ ($0.048\ \text{mol}$) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

實例 4

【0088】除了添加 $44.3\ \text{g}$ ($0.1\ \text{mol}$) 6-FDA、 $16.7\ \text{g}$ ($0.06\ \text{mol}$) BPDC 及 $8.1\ \text{g}$ ($0.04\ \text{mol}$) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

比較實例 1

【0089】除了不添加 BPDC 且添加 $26.6\ \text{g}$ ($0.06\ \text{mol}$) 6-FDA 及 $28.5\ \text{g}$ ($0.14\ \text{mol}$) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

比較實例 2

【0090】除了不添加 TPC 且添加 $26.6\ \text{g}$ ($0.06\ \text{mol}$) 6-FDA 及 $39\ \text{g}$ ($0.14\ \text{mol}$) BPDC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

比較實例 3

【0091】除了不添加 BPDC 且添加 17.7 g (0.04 mol) 6-FDA 及 32.6 g (0.16 mol) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

比較實例 4

【0092】除了添加 26.6 g (0.06 mol) 6-FDA、31.2 g (0.112 mol) BPDC 及 5.7 g (0.028 mol) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

比較實例 5

【0093】除了不添加 BPDC 且添加 44.3 g (0.1 mol) 6-FDA 及 20.3 g (0.1mol) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

比較實例 6

【0094】除了添加 62.1 g (0.14 mol) 6-FDA、10 g (0.036 mol) BPDC 及 4.9 g (0.024 mol) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

比較實例 7

【0095】除了添加 8.9 g (0.02 mol) 6-FDA、30 g (0.108 mol) BPDC 及 14.6 g (0.072 mol) TPC 以外，以與實例 1 相同之方式製備薄膜。

【0096】實例及比較實例中所添加之組分概述在表 1 中。

表 1

| | 6-FDA [mol] | TPC [mol] | BPDC [mol] | TFMB [mol] |
|------|-------------|-----------|------------|------------|
| 實例 1 | 0.06 | 0.056 | 0.084 | 0.2 |
| 實例 2 | 0.06 | 0.042 | 0.098 | 0.2 |
| 實例 3 | 0.08 | 0.048 | 0.072 | 0.2 |

| | | | | |
|--------|------|-------|-------|-----|
| 實例 4 | 0.1 | 0.040 | 0.06 | 0.2 |
| 比較實例 1 | 0.06 | 0.14 | 0 | 0.2 |
| 比較實例 2 | 0.06 | 0 | 0.14 | 0.2 |
| 比較實例 3 | 0.04 | 0.16 | 0 | 0.2 |
| 比較實例 4 | 0.06 | 0.028 | 0.112 | 0.2 |
| 比較實例 5 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.2 |
| 比較實例 6 | 0.14 | 0.024 | 0.036 | 0.2 |
| 比較實例 7 | 0.02 | 0.072 | 0.108 | 0.2 |

【0097】在由表 1 中所展示之組成製備之聚醯胺-醯亞胺薄膜中，在表 2 中展示共聚物之 100 mol% 單元之醯胺單元 mol% (i)，及 100 mol% 醯胺單元之衍生自 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)之單元 mol% (ii)。

表 2

| | 醯胺單元[mol%] | BPDC 衍生之單元[mol%] |
|--------|------------|------------------|
| 實例 1 | 70 | 60 |
| 實例 2 | 70 | 70 |
| 實例 3 | 60 | 60 |
| 實例 4 | 50 | 60 |
| 比較實例 1 | 70 | 0 |
| 比較實例 2 | 70 | 100 |
| 比較實例 3 | 80 | 0 |
| 比較實例 4 | 70 | 80 |
| 比較實例 5 | 50 | 0 |
| 比較實例 6 | 30 | 60 |
| 比較實例 7 | 90 | 60 |

測試實例 1

【0098】如下文所描述量測實例 1-4 及比較實例 1-7 之薄膜之機械特性。在表 3 中給出結果。

1. 表面硬度

【0099】藉由鉛筆硬度測試儀(CT-PC1, CoreTech, Korea)量測表面硬度。在 45° 角度處安放用於硬度量測之鉛筆，且在 300 mm/min 之鉛筆速度下同時施加恆定負荷(750 g)進行量測。使用具有 H-9H、F、HB、B-6B 等之

硬度之三菱(Mitsubishi)鉛筆。

2. 黃度係數(YI)

【0100】藉由分光光度計(Hunter Associates Laboratory's UltraScan PRO)量測黃度係數(YI)。

3. 霧度

【0101】藉由 NDH-5000W 霧度儀(Nippon Denshoku Industries)量測霧度。

4. 透射率

【0102】藉由 UV 光譜儀在 380-780 nm 下量測透射率。

5. 模數

【0103】藉由 Instron 的 UTM (4206-001)量測模數。

表 3

| | 硬度 | 透射率[%] | 霧度[%] | YI | 模數[GPa] |
|--------|----|--------|-------|-----|---------|
| 實例 1 | H | 89.9 | 0.4 | 2.1 | 5.5 |
| 實例 2 | 2H | 89.7 | 0.6 | 2.3 | 6.0 |
| 實例 3 | H | 90.1 | 0.3 | 1.9 | 5.3 |
| 實例 4 | HB | 90.2 | 0.3 | 1.8 | 5.2 |
| 比較實例 1 | HB | 89.9 | 0.4 | 2.1 | 3.9 |
| 比較實例 2 | H | 88.8 | 5.6 | 3.7 | 5.7 |
| 比較實例 3 | H | 89.8 | 0.6 | 2.3 | 4.0 |
| 比較實例 4 | H | 88.0 | 3.9 | 2.7 | 6.0 |
| 比較實例 5 | HB | 89.5 | 0.4 | 1.9 | 3.8 |
| 比較實例 6 | 6B | 90.8 | 0.2 | 1.3 | 3.7 |
| 比較實例 7 | H | 87.7 | 15.2 | 4.6 | 6.5 |

【0104】可自表 3 看出，與實例 1-4 之彈性模數相比，不含有衍生自 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)之單元之比較實例 1、比較實例 3 及比較實例 5 的薄膜具有極低之彈性模數。

【0105】含有量超過 70 mol%之衍生自 1,1-聯苯基

-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)之單元的比較實例 2 及比較實例 4 之薄膜展示高的 YI (黃度係數)、霧度及低的透射率。

【0106】含有量小於 50 mol% 之醯胺單元之比較實例 6 的薄膜展示極低的表面硬度，且含有量超過 80 mol% 之醯胺單元之比較實例 7 的薄膜因缺乏醯亞胺單元而展示不能令人滿意的透明性(透射率、霧度及 YI)。

【0107】相反，實例 1-4 之聚醯胺-醯亞胺薄膜展示優異的機械特性，其中表面硬度係 HB 或更高且彈性模數係 5 GPa 或更大。其亦展現極佳的光學特性，其中透射率係 89% 或更高且黃度係數(YI)係 3 或更低。因此，可看出，根據本發明之聚醯胺-醯亞胺薄膜具有極佳的機械特性，同時無色且透明。

實例 5

【0108】在 20°C 下在氮氣氛圍下將作為有機溶劑之 710.8 g 二甲基乙醯胺(DMAc)填充於溫度可控制之 1 L 雙重夾套玻璃反應器中後，藉由緩慢添加將作為芳族二胺之 64 g (0.2 mol) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-TFDB)溶解於其中。

【0109】隨後，將混合物攪拌 1 小時，同時緩慢添加作為芳族二酐之 26.64 g (0.06 mol) 2,2-雙(3,4-二羰基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA)。

【0110】隨後，在添加作為第二芳族二羰基化合物之 21.26 g (0.084 mol) 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)且

攪拌 1 小時後，藉由添加作為第一芳族二羰基化合物之 9.74 g (0.048 mol) 對酞醯氯(TPC)且攪拌 1 小時來製備聚合物溶液。

【0111】向聚合物溶液中添加 1 mL 10 wt% TPC 溶液(於 DMAc 中之 10 wt% TPC 溶液)後，將混合物攪拌 30 分鐘。重複此過程直至聚合物溶液之黏度達至 15 cps。

【0112】將聚合物溶液塗佈在玻璃板上且經 80°C 之熱空氣乾燥 30 分鐘。自玻璃板移除乾燥之聚醯胺-醯亞胺共聚物且隨後固定至栓框。隨後，藉由以 2°C/min 之速率自 80°C 加熱至 300°C 來獲得具有 30 μm 厚度之聚醯胺-醯亞胺薄膜。

實例 6：使用大規模設備製備聚醯胺-醯亞胺薄膜

【0113】在 20°C 下在氮氣氛圍下將 355 kg 二甲基乙醯胺(DMAc)填充於溫度可控制之雙重夾套 SUS 聚合反應器中後，藉由緩慢添加將 32 kg (100 mol) 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFDB)溶解於其中。隨後，將混合物攪拌 1 小時，伴以緩慢添加 13.3 kg (30 mol) 2,2'-雙(3,4-二羰基苯基)六氟丙烷二酞(6-FDA)。

【0114】隨後，在添加 11.7 kg (42 mol) 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)後，將混合物攪拌 1 小時。隨後，藉由添加 5.7 kg (28 mol) 對酞醯氯(TPC)且攪拌 1 小時來製備聚合物溶液。

【0115】使用泵將聚合物溶液轉移至模具，塗佈於帶上且隨後經 80-120°C 之熱空氣乾燥。線速度係約 1 m/min

且全部帶長度係約 10 m。自該帶移除乾燥之聚醯胺-醯亞胺共聚物且隨後固定至栓框。藉由在相同線速度下在 80-300°C 下處理，具有 30 μm 厚度之聚醯胺-醯亞胺薄膜可捲繞有 300 m 或更長之長度。

測試實例 2

【0116】以與測試實例 1 相同之方式量測實例 5 及 6 之薄膜的機械特性。在表 4 中給出結果。

表 4

| | 硬度 | 透射率[%] | 霧度[%] | YI | 模數[GPa] |
|------|----|--------|-------|-----|---------|
| 實例 5 | H | 89.9 | 0.3 | 2.1 | 5.9 |
| 實例 6 | H | 89.2 | 0.23 | 1.9 | 5.9 |

【0117】可自表 4 看出，當對酞醯氯(TPC)用作第一芳族二羰基化合物且 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)用作第二芳族二羰基化合物時，可製備機械特性與實例 1-4 之薄膜之機械特性相當的聚醯胺-醯亞胺薄膜。

【0118】同樣，可自表 4 看出，可製備甚至大規模之具有令人滿意的機械特性之聚醯胺-醯亞胺薄膜。

【0119】本發明已參考其特定實施例經詳細描述。然而，熟習此項技術者應瞭解，可在不背離本發明之原理及精神下在此等實施例中進行各種改變及修改，其範疇定義於隨附申請專利範圍及其等效物中。

【符號說明】

【0120】

100…顯示面板

200…覆蓋窗

300…偏光板

400...觸摸面板

500...硬塗層

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚醯胺-醯亞胺薄膜，其係芳族二胺、芳族二酐、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之共聚物，

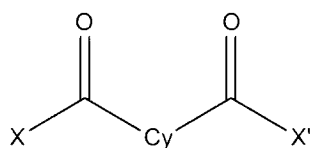
其中

該第一芳族二羰基化合物係由式 3 表示，

該第二芳族二羰基化合物係由式 4 表示，且

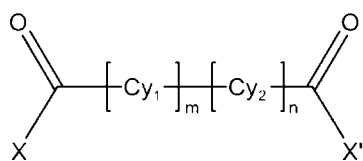
該第二芳族二羰基化合物包含比該第一芳族二羰基化合物更多的芳族環：

[式 3]



其中 X 及 X'係與彼此相同或不同的鹵素離子，且 Cy 係經取代或未經取代之單環或四環芳族環；以及

[式 4]



其中 X 及 X'係與彼此相同或不同的鹵素離子；Cy₁ 及 Cy₂ 彼此相同或不同且各為經取代或未經取代之單環或四環芳族環；m 係 0 至 5 之整數；n 係 0 至 5 之整數；且 m + n 係 1 或更大。

【第2項】 如請求項 1 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中

在式 3 中，該 Cy 係經取代或未經取代之單環芳族環。

【第3項】 如請求項 2 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中在式 4 中，該 Cy₁ 及該 Cy₂ 係經取代或未經取代之單環芳族環，且該 m + n 係 2 或更大。

【第4項】 如請求項 2 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中在式 4 中，該 Cy₁ 或該 Cy₂ 係雙環芳族環。

【第5項】 如請求項 2 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中該共聚物包含：

醯亞胺單元，其衍生自該芳族二胺及該芳族二酐；以及

醯胺單元，其衍生自該芳族二胺及該第一芳族二羰基化合物或衍生自該芳族二胺及該第二芳族二羰基化合物，

其中該醯胺單元佔該共聚物之全部 100 mol% 單元之 50 至 80 mol%。

【第6項】 如請求項 5 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中該醯胺單元佔該共聚物之 100 mol% 單元之 60-70 mol%。

【第7項】 如請求項 5 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中該芳族二胺係 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFDB)，且該芳族二酐係 2,2-雙(3,4-二羰基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA)。

【第8項】 如請求項 7 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中該第一芳族二羰基化合物係對酞醯氯(TPC)，且該第二芳族二羰基化合物係選自由以下組成之群：1,1-聯苯基

-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)、2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)及其混合物。

【第9項】如請求項 8 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中 100 mol%之該醯胺單元包含 50 至 70 mol%之衍生自 1,1-聯苯基-4,4-二羰基二氯化物(BPDC)之單元。

【第10項】如請求項 8 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中 100 mol%之該醯胺單元包含 50 至 70 mol%之衍生自 2,6-萘二羰基二氯化物(NADOC)之單元。

【第11項】如請求項 5 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中按 20-100 μm 之厚度計，表面硬度係在 H 至 4H 範圍內。

【第12項】如請求項 11 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中按 20-100 μm 之厚度計，在 550 nm 下量測之透射率係 89%或更高且霧度低於 1%。

【第13項】如請求項 12 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中按 20-100 μm 之厚度計，黃度係數(YI)係 3 或更低。

【第14項】如請求項 12 之聚醯胺-醯亞胺薄膜，其中按 20-100 μm 之厚度計，黃度係數(YI)係 3 或更低。

【第15項】一種包含聚醯胺-醯亞胺薄膜之覆蓋窗，該聚醯胺-醯亞胺薄膜係芳族二胺、芳族二酐、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之共聚物，

其中

該第一芳族二羰基化合物係由式 3 表示，

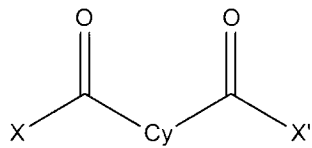
該第二芳族二羰基化合物係由式 4 表示，

該第二芳族二羰基化合物包含比該第一芳族二羰基化

合物更多的芳族環，且

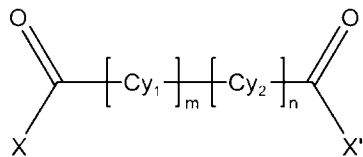
按 20-100 μm 之厚度計，該聚醯胺-醯亞胺薄膜具有在 550 nm 下量測之 89% 或更高之透射率；低於 1% 之霧度；3 或更低之黃度係數(YI)；及 5.0 GPa 或更大之抗張強度：

[式 3]



其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子，且 Cy 係經取代或未經取代之單環或四環芳族環；以及

[式 4]



其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子；Cy₁ 及 Cy₂ 彼此相同或不同且各為經取代或未經取代之單環或四環芳族環；m 係 0 至 5 之整數；n 係 0 至 5 之整數；且 m + n 係 1 或更大。

【第16項】如請求項 15 之覆蓋窗，其中按 20-100 μm 之厚度計，該聚醯胺-醯亞胺薄膜具有 6 GPa 或更大之抗張強度。

【第17項】如請求項 16 之覆蓋窗，其中按 20-100 μm 之厚度計，該聚醯胺-醯亞胺薄膜具有 H 至 4H 之表面

硬度。

【第18項】一種顯示裝置，其包含：

顯示面板；以及

安置於該顯示面板上之覆蓋窗，

其中該覆蓋窗包含聚醯胺-醯亞胺薄膜，

該聚醯胺-醯亞胺薄膜係芳族二胺、芳族二酐、第一芳族二羰基化合物及第二芳族二羰基化合物之共聚物，

其中

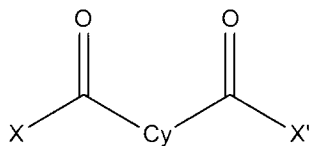
該第一芳族二羰基化合物係由式 3 表示，

該第二芳族二羰基化合物係由式 4 表示，

該第二芳族二羰基化合物包含比該第一芳族二羰基化合物更多的芳族環，且

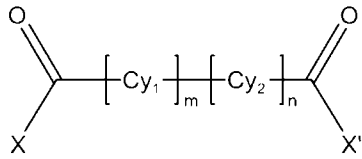
按 20-100 μm 之厚度計，該聚醯胺-醯亞胺薄膜具有在 550 nm 下量測之 89%或更高之透射率；低於 1%之霧度；3 或更低之黃度係數(YI)；及 5.0 GPa 或更大之抗張強度：

[式 3]



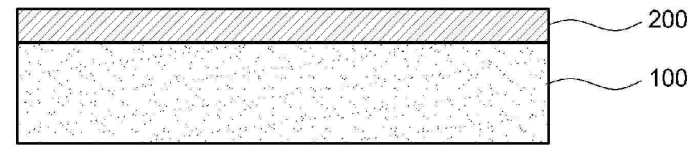
其中 X 及 X'係與彼此相同或不同的鹵素離子，且 Cy係經取代或未經取代之單環或四環芳族環；以及

[式 4]

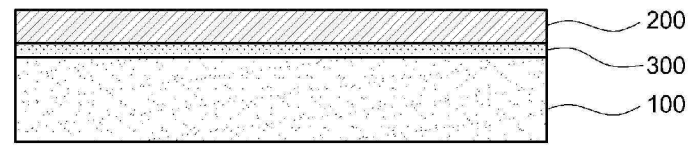


其中 X 及 X' 係與彼此相同或不同的鹵素離子；Cy₁ 及 Cy₂ 彼此相同或不同且各為經取代或未經取代之單環或四環芳族環；m 係 0 至 5 之整數；n 係 0 至 5 之整數；且 m + n 係 1 或更大。

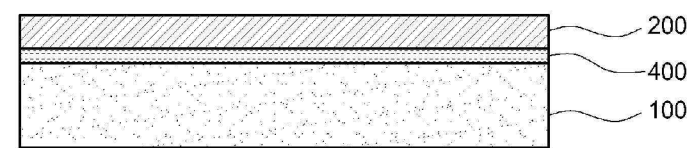
【發明圖式】



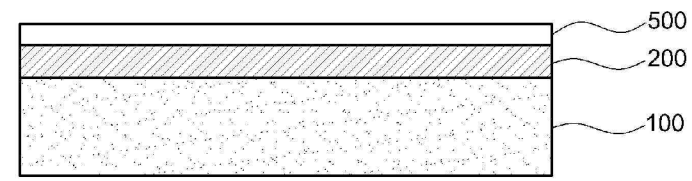
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】