



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112500570 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 202110151361.6

审查员 王燕

(22) 申请日 2021.02.04

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112500570 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(73) 专利权人 武汉柔显科技股份有限公司  
地址 430056 湖北省武汉市经济技术开发区东荆河路1号办公楼

(72) 发明人 肖桂林 颜枫 鲁丽平 朱双全

(51) Int. Cl.  
C08G 73/10 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01)  
C08L 79/08 (2006.01)  
C09D 179/08 (2006.01)  
G09F 9/30 (2006.01)

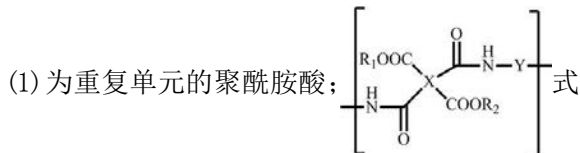
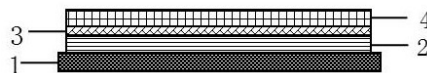
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

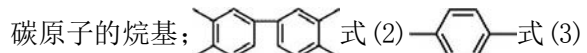
柔性显示器件及显示器用聚酰胺酸清漆、聚酰亚胺薄膜

(57) 摘要

本发明公开了属于光电显示技术领域的柔性显示器件及显示器用聚酰胺酸清漆、聚酰亚胺薄膜。所柔性显示器件包括柔性基板、显示单元，柔性基板包括由聚酰胺酸清漆形成的聚酰亚胺膜，聚酰胺酸清漆包括极性有机溶剂和下述式



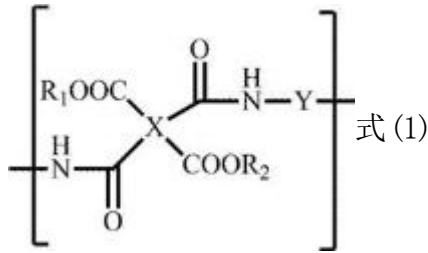
(1) 所述式 (1) 中, X 包括下述式 (2), Y 包括下述式 (3); R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 各自独立的选自氢原子或具有 1-6 个



所述聚酰胺酸清漆的表面张力为 30-50mN/m, 分子量分布为 1.1-1.6。本发明提供的聚酰胺酸清漆与玻璃基板的润湿效果好; 易于加工成膜, 形成的 PI 薄膜热膨胀系数低, 适合用于柔性显示器。

CN 112500570 B

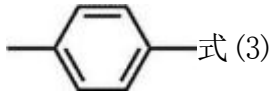
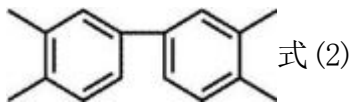
1. 一种柔性显示器件,其特征在于,所述柔性显示器件包括柔性基板、显示单元,柔性基板包括由聚酰胺酸清漆形成的聚酰亚胺膜,所述聚酰胺酸清漆包括极性有机溶剂和下述式(1)为重复单元的聚酰胺酸;



所述式(1)中,X包括下述式(2),所述式(2)占X总量的80mol%以上;和,Y包括下述式(3),式(3)占Y总量的80mol%以上; $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 各自独立的选自氢原子或具有1-6个碳原子的烷基;所述X还包括如下二酐形成的结构:均苯四甲酸酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐以及环丁烷四甲酸二酐中的一种以上;

所述Y还包括如下二胺形成的结构:含苯并咪唑结构的二胺、含苯并噁唑结构的二胺、含硅二胺中的一种以上;

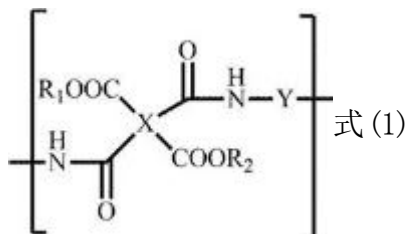
形成所述聚酰胺酸的封端剂包括单酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物、二碳酸酯化合物、乙烯醚化合物、单胺或一元醇中的一种以上,所述封端剂加入量为二胺单体或二酐单体总摩尔量的1%-6%;



所述聚酰胺酸清漆25℃的表面张力为33-46mN/m;和,所述聚酰胺酸分子量分布为1.15-1.45;

所述聚酰胺酸清漆表面张力利用板法测试,平衡时间8min;聚酰胺酸清漆50℃的表面张力为25℃表面张力的0.91-0.96,聚酰胺酸清漆80℃的表面张力为25℃表面张力的0.8-0.86。

2. 一种显示器用聚酰胺酸清漆,其特征在于,包括极性有机溶剂和下述式(1)为重复单元的聚酰胺酸;

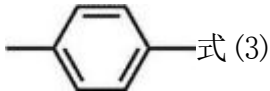
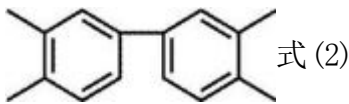


所述式(1)中,X包括下述式(2),所述式(2)占X总量的80mol%以上;和,Y包括下述式(3),式(3)占Y总量的80mol%以上; $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 各自独立的选自氢原子或具有1-6个碳原子的烷基;所述X还包括如下二酐形成的结构:均苯四甲酸酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐以及环丁烷四甲酸二酐中的一种以上;

基) 苯基]丙烷二酐以及环丁烷四甲酸二酐中的一种以上;

所述Y还包括如下二胺形成的结构:含苯并咪唑结构的二胺、含苯并噁唑结构的二胺、含硅二胺中的一种以上;

形成所述聚酰胺酸的封端剂包括单酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物、二碳酸酯化合物、乙烯醚化合物、单胺或一元醇中的一种以上,所述封端剂加入量为二胺单体或二酐单体总摩尔量的1%-6%;



所述聚酰胺酸清漆25℃的表面张力为33-46mN/m;和,所述聚酰胺酸分子量分布为1.15-1.45;

所述聚酰胺酸清漆表面张力利用板法测试,平衡时间8min;聚酰胺酸清漆50℃的表面张力为25℃表面张力的0.91-0.96,聚酰胺酸清漆80℃的表面张力为25℃表面张力的0.8-0.86。

3. 根据权利要求2所述的聚酰胺酸清漆,其特征在于,所述含苯并咪唑结构的二胺包括2-(3-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑和/或2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑;

所述含苯并噁唑结构的二胺包括2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑;

所述含硅二胺包括1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷;

所述Y还包括如下二胺形成的结构:1,3-苯二胺、1,2-苯二胺、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯和4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、9,9-双(3-(3-氨基苯酰胺)-4-羟基苯基)芴、2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰胺)-4-羟基苯基]六氟丙烷、9,9-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)芴中的一种以上。

4. 根据权利要求2所述的聚酰胺酸清漆,其特征在于,所述式(2)占X总量的90mol%以上;和/或,式(3)占Y总量的90mol%以上。

5. 根据权利要求2所述的聚酰胺酸清漆,其特征在于,所述极性有机溶剂为N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺以及N,N-二甲基乙酰胺中的一种以上。

6. 根据权利要求2所述的聚酰胺酸清漆,其特征在于,形成所述聚酰胺酸的封端剂包括邻苯二甲酸酐、4-苯乙炔基邻苯二甲酸酐、降冰片烯二酸酐、马来酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐中的一种以上;所述封端剂加入量为二胺单体或二酐单体总摩尔量的1%-6%。

7. 一种由权利要求2-6任一项所述聚酰胺酸清漆制得的聚酰亚胺薄膜,其特征在于,所述聚酰亚胺薄膜由所述聚酰胺酸清漆形成。

8. 一种显示器件,其特征在于,所述显示器件包括权利要求7所述聚酰亚胺薄膜。

## 柔性显示器件及显示器用聚酰胺酸清漆、聚酰亚胺薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光电显示技术领域,具体地说,涉及柔性显示器件及显示器用聚酰胺酸清漆、聚酰亚胺薄膜。

### 背景技术

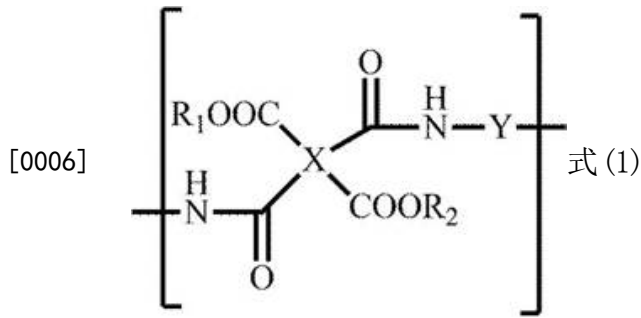
[0002] 芳香族聚酰亚胺由于具有优异的力学性能、突出的热性能、优越的耐化学性以及良好的介电性能,广泛应用于制备柔性OLED基板。聚酰亚胺薄膜在基板上的成膜性是聚酰亚胺薄膜综合性能的指标之一,聚酰胺酸清漆表面张力越低,聚酰胺酸清漆在玻璃基板上的接触角越小、润湿效果越好,聚酰亚胺薄膜的成膜性越好。目前,聚酰亚胺表面张力主要通过加入低表面张力溶剂、表面活性剂等调控,存在环保性差、组分复杂的问题。采用低表面张力的溶剂虽然可以降低表面张力,但大部分低表面张力溶剂如正己烷等存在环保性差、挥发性强导致后期成膜性不易控制的问题;表面活性剂的加入不仅使得制备工艺复杂化,也会影响聚酰亚胺的其他性能,造成产品综合性能调控困难,成本增加。固含量是聚酰胺酸浆料浓度的衡量指标,聚酰胺酸固含量越低、溶剂含量越高,聚酰胺酸清漆的表面张力越低,但是低固含量的聚酰胺酸清漆将导致聚酰亚胺成膜性差,进而影响聚酰亚胺薄膜热学性能和力学性能。

[0003] 分子量分布指数是聚合物分散性的评价指标。分子量分布的宽窄很大程度影响聚酰胺酸清漆的流变性能,进而影响聚酰胺酸清漆在玻璃上的成膜性。分子量分布越窄,聚酰胺酸溶液的分散性越小,越有利于得到性能优异的聚酰亚胺薄膜。还有研究表示分子量分布越窄,聚酰胺酸溶液的假塑性现象更为明显。因此,获得分子量分布窄的聚酰胺酸清漆有利于得到综合性能优异的聚酰亚胺薄膜。但是分子量分布太窄,高分子量的聚酰胺酸粘度增加,不利于获得低表面张力的聚酰胺酸清漆,且目前现有技术也未明确聚酰胺酸分子量分布的宽窄和表面张力有无相关性以及相关性如何,导致获得表面张力低、分子量分布窄且热力学性能优异、体系简单的聚酰胺酸清漆成为问题。

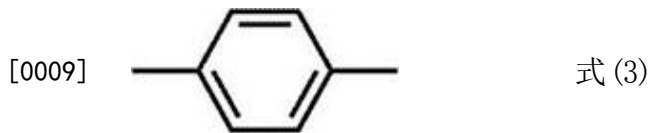
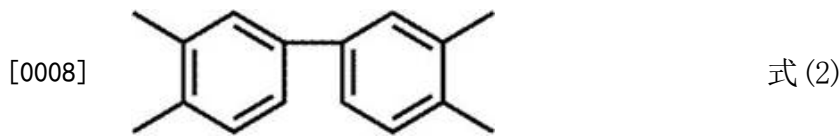
### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决上述技术问题,提供柔性显示器件及显示器用聚酰胺酸清漆、聚酰亚胺薄膜。

[0005] 本发明首先提供一种柔性显示器件,所述柔性显示器件包括柔性基板、显示单元,柔性基板包括由聚酰胺酸清漆形成的聚酰亚胺膜,所述聚酰胺酸清漆包括极性有机溶剂和下述式(1)为重复单元的聚酰胺酸;



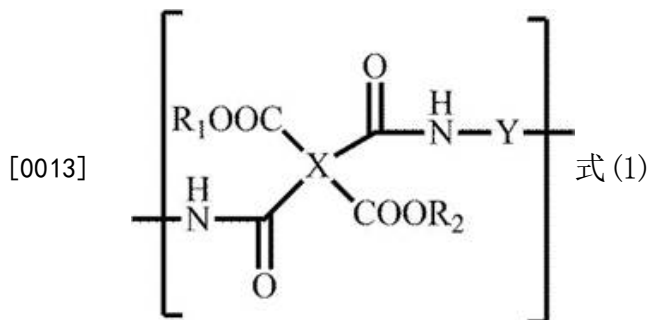
[0007] 所述式(1)中,X包括下述式(2),所述式(2)占X总量的80mol%以上;和/或,Y包括下述式(3),式(3)占Y总量的80mol%以上;R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自独立的选自氢原子或具有1-6个碳原子的烷基;



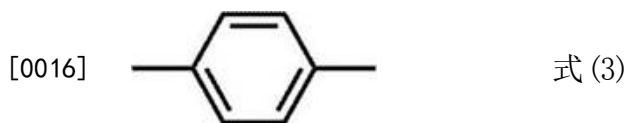
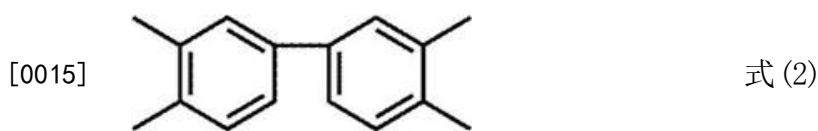
[0010] 所述聚酰胺酸清漆25℃的表面张力为30-50 mN/m;和/或,所述聚酰胺酸分子量分布为1.1-1.6;

[0011] 所述聚酰胺酸清漆表面张力利用板法测试,平衡时间8min;聚酰胺酸清漆50℃的表面张力为25℃表面张力的0.91-0.96,聚酰胺酸清漆80℃的表面张力为25℃表面张力的0.8-0.86。

[0012] 本发明第一方面提供一种聚酰胺酸清漆,所述聚酰胺酸清漆用于制备显示器件,聚酰胺酸清漆包括极性有机溶剂和下述式(1)为重复单元的聚酰胺酸;



[0014] 所述式(1)中,X包括下述式(2),所述式(2)占X总量的80mol%以上;和/或,Y包括下述式(3),式(3)占Y总量的80mol%以上;R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自独立的选自氢原子或具有1-6个碳原子的烷基;



[0017] 所述聚酰胺酸清漆25℃的表面张力为30-50 mN/m;和/或所述聚酰胺酸的分子量

分布为1.1-1.6;所述聚酰胺酸清漆50℃的表面张力为25℃表面张力的0.91-0.96,聚酰胺酸清漆80℃的表面张力为25℃表面张力的0.8-0.86。具体地,本发明聚酰胺酸清漆表面张力利用板法测试,平衡时间为8min。

[0018] 优选地,所述聚酰胺酸清漆25℃的表面张力为33-46 mN/m;和/或,所述聚酰胺酸的分子量分布为1.15-1.45。

[0019] 进一步地,所述聚酰胺酸清漆固含量为5-20wt.%,优选为10-20 wt.%。

[0020] 进一步地,所述X还包括如下组中二酐形成的结构:芳香族二酐和/或脂环式二酐;和/或,所述Y还包括芳香族二胺形成的结构。

[0021] 优选地,所述芳香族二酐包括均苯四甲酸酐(PMDA)、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐(DEDA)、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BSAA)中的一种及以上。所述脂环式二酐包括但不限于环丁烷四甲酸二酐(CBDA)。

[0022] 优选地,所述芳香族二胺包括含苯并咪唑结构的二胺、含苯并噁唑结构的二胺、含硅二胺中的一种及以上。

[0023] 更进一步优选地,所述含苯并咪唑结构的二胺包括2-(3-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑和/或2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑;

[0024] 所述含苯并噁唑结构的二胺包括2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑和/或5,7-苯并噁唑二胺;

[0025] 所述含硅二胺包括1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(SIDA);

[0026] 所述芳香族二胺还包括1,3-苯二胺(m-PDA)、1,2-苯二胺(o-PDA)、4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-DDS)、3,3'-二氨基二苯基砜(3,3'-DDS)、4,4'-二氨基二苯硫醚(ASD)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、3,3'-二氨基二苯醚(3,3'-ODA)、2,4-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯(3-BAPB)和4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(4-BAPB)、9,9-双(3-(3-氨基苯酰胺)-4-羟基苯基)芴(FDH)、2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰胺)-4-羟基苯基]六氟丙烷(HFHA)、9,9-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)芴(BPF-AN)中的一种及以上。

[0027] 优选地,所述式(2)占X总量的90mol%以上;和/或,式(3)占Y总量的90mol%以上。

[0028] 进一步地,所述极性有机溶剂为N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)以及N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中的一种及以上。

[0029] 本发明中极性有机溶剂表面张力在25℃下测定,平衡时间为8min。

[0030] 进一步地,形成所述聚酰胺酸的封端剂包括单酐、单羧酸、单酰氯化物、单活性酯化合物、二碳酸酯化合物、乙烯醚化合物、单胺或一元醇中的一种及以上。优选地,形成所述聚酰胺酸的封端剂包括邻苯二甲酸酐(PA)、4-苯乙炔基邻苯二甲酸酐(PEPA)、降冰片烯二酸酐(NA)、马来酸酐(MAH)、3-羟基邻苯二甲酸酐(HP)中的一种及以上。进一步地,所述封端剂加入量为二胺单体或二酐单体总摩尔量的1%-6%。

[0031] 本发明第一方面提供的所述聚酰胺酸清漆粘度为1000-7000 cP。

[0032] 本发明第一方面提供的所述聚酰胺酸清漆在400nm波长和1cm光路长度下透光率低于20%,在500nm波长和1cm光路长度下透光率低于40%。

[0033] 本发明第一方面提供的所述聚酰胺酸清漆在低温-20℃条件下,保存一年,粘度的变化不超过10%。

[0034] 本发明第二方面提供一种聚酰亚胺薄膜,由本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆形成。

[0035] 具体地,由本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆经涂膜、干燥、固化制备得到。更具体地,所述涂膜在涂布机上进行,固化温度为250-400℃,最高固化温度为400-500℃。

[0036] 本发明第二方面提供的所述聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数在50-450℃范围内小于10 ppm/℃,膜厚均一性优异,无白浊现象和裂痕。

[0037] 本发明第三方面提供一种显示器件,所述显示器件包括本发明第二方面提供的聚酰亚胺薄膜。具体地,本发明提供的显示器件,如柔性显示器件,包括柔性基板、显示单元。所述柔性基板包括本发明第二方面提供的聚酰亚胺薄膜。

[0038] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0039] 本发明提供了一种聚酰胺酸清漆表面张力低且分子量分布窄,与玻璃基板的润湿效果好,所得聚酰亚胺膜在玻璃上的膜厚均一性在5%以内,且无白浊现象和裂痕;所提供的聚酰胺酸清漆具有易于加工成膜,经涂膜、热真空干燥(HCVD)、烘烤(Oven)后制备的聚酰亚胺薄膜成膜性好,具有较低的热膨胀系数,适合作为基板材料用于柔性显示器。

## 附图说明

[0040] 图1为本发明提供的柔性显示器件结构简图。

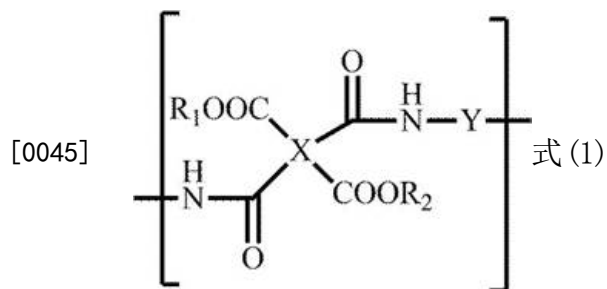
[0041] 标号说明:1-刚性基板;2-聚酰亚胺膜;3-无机层;4-电子电路层。

## 具体实施方式

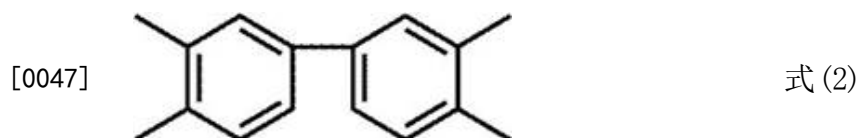
[0042] 本发明提供柔性显示器件及显示器用聚酰胺酸清漆、聚酰亚胺薄膜,以下将结合具体实施方案来说明本发明。需要说明的是,下面的实施例为本发明的示例,仅用来说明本发明,而不用来限制本发明。在不偏离本发明主旨或范围的情况下,可进行本发明构思内的其他组合和各种改良。

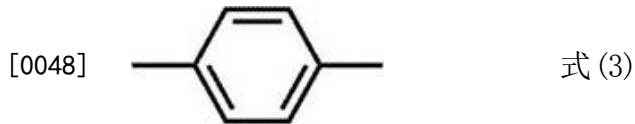
[0043] <聚酰胺酸清漆>

[0044] 本发明第一方面提供一种聚酰胺酸清漆,包括极性有机溶剂和下述式(1)为重复单元的聚酰胺酸:



[0046] 所述式(1)中,X包括下述式(2),所述式(2)占X总量的80mol%以上;和/或,Y包括下述式(3),式(3)占Y总量的80mol%以上; $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立的选自氢原子或具有1-6个碳原子的烷基;





[0049] 所述聚酰胺酸清漆的表面张力为30-50 mN/m;和/或,所述聚酰胺酸的分子量分布为1.1-1.6。其中,所述聚酰胺酸清漆表面张力利用板法测试,平衡时间8min。

[0050] 其中,式(1)中X为二酐形成的结构。进一步地,所述式(2)为3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)形成的结构,式(2)为X的主要成分。

[0051] 所述式(1)中Y为二胺形成的结构。进一步地,所述式(3)为对苯二胺(PDA)形成的结构,式(3)为Y的主要成分。

[0052] 在本发明的一些优选实施方式中,所述式(2)占X总量的90mol%以上;和/或,式(3)占Y总量的90mol%以上。

[0053] 进一步地,本发明式(1)中X还包括次要成分;和/或,所述Y还包括次要成分。

[0054] 更进一步地,本发明式(1)中X还包括芳香族二酐和/或脂环式二酐形成的结构作为次要成分;和/或,本发明式(1)中Y还包括芳香族二胺形成的结构作为次要成分。

[0055] 芳香族二酐可为均苯四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-三联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-氧二邻苯二酸酐、2,3,3',4'-氧二邻苯二酸酐、2,3,2',3'-氧二邻苯二酸酐、二苯砜-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙二酸酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、1,4-(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷酸酐、2,2-双(4-(3,4-二羧基苯甲酰氧基)苯基)六氟丙烷二酐、1,6-二氟均苯四酸二酐、1-三氟甲基均苯四酸二酐、1,6-二氟甲基均苯四酸二酐、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)联苯二酐、2,2'-双[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,2'-双[(二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐,或者它们的芳香族环的氢原子被烷基、烷氧基、卤素原子等取代的酸二酐化合物,但不限于此。

[0056] 在本发明一些优选实施方式中,形成X的芳香族二酐优选为均苯四甲酸酐(PMDA)、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐(DEDA)、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BSAA)中的一种及以上。

[0057] 脂环式二酐包括但不限于1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环庚烷四羧酸二酐、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐、双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、双环[4,3,0]壬烷-2,4,7,9-四羧酸二酐、双环[4,4,0]癸烷-2,4,7,9-四羧酸二酐、双环[4,4,0]癸烷-2,4,8,10-四羧酸二酐、双环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2,2,1]庚烷四羧酸二酐、双环[2,2,

1]庚烷-5-羧甲基-2,3,6-三羧酸二酐、7-氧杂双环[2,2,1]庚烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、八氢萘-1,2,6,7-四羧酸二酐、十四氢蒽-1,2,8,9-四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己烷四甲酸二酐、3,3',4,4'-氧二环己烷四甲酸二酐等。

[0058] 在本发明一些优选实施方式中,形成Y的芳香族二胺包括含苯并咪唑结构的二胺、含苯并噁唑结构的二胺、含硅二胺中的一种及以上。从降低聚酰胺酸清漆表面张力的角度考虑,优选加入含苯并咪唑结构的二胺、含苯并噁唑结构的二胺或含硅二胺。其中,含苯并咪唑结构的二胺和/或含苯并噁唑结构的二胺的加入量优选为大于0且小于等于二胺单体总摩尔量的20%;含硅二胺加入量优选为二胺单体总摩尔量的0-10%。

[0059] 在本发明的一些更优选实施方式中,形成Y的含苯并咪唑结构的二胺包括2-(3-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑和/或2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑;和/或,形成Y的含苯并噁唑结构的二胺包括2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑和/或5,7-苯并噁唑二胺。所述含硅二胺包括1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷。

[0060] 在本发明一些更优选实施方式中,形成Y的芳香族二胺还包括1,3-苯二胺(m-PDA)、1,2-苯二胺(o-PDA)、4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-DDS)、3,3'-二氨基二苯基砜(3,3'-DDS)、4,4'-二氨基二苯硫醚(ASD)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、3,3'-二氨基二苯醚(3,3'-ODA)、2,4-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯(3-BAPB)和4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(4-BAPB)、9,9-双(3-(3-氨基苯酰胺)-4-羟基苯基)芴(FDH)、2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰胺)-4-羟基苯基]六氟丙烷(HFHA)、9,9-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)芴(BPF-AN)中的一种及以上。

[0061] 其中,本发明聚酰胺酸清漆中极性有机溶剂为N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)以及N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中的一种及以上。本发明聚酰胺酸清漆中极性有机溶剂用量根据所需固含量。

[0062] 进一步地,形成本发明所述聚酰胺酸需要封端剂,利用封端剂调节分子量,进而调节聚酰胺酸清漆表面张力。本发明中封端剂占二胺单体或二酐单体总摩尔量的1%-6%,封端剂低于二胺单体或二酐单体总摩尔量的1%,聚酰胺酸清漆分子量大,表面张力高,聚酰亚胺薄膜均一性差;封端剂高于二胺单体或二酐单体总摩尔量的6%,聚酰胺酸清漆分子量小,表面张力低,聚酰亚胺薄膜易出现白浊和裂痕。

[0063] 对于二胺过量的聚酰胺酸,选用与二胺反应的封端剂,包括单酐、单羧酸、单酰氯化物、单活性酯化合物、二碳酸酯化合物、乙烯醚化合物等。

[0064] 对于二酐过量的聚酰胺酸,选用与二酐反应的封端剂,包括单胺化合物、一元醇。

[0065] 对于与二胺反应的封端剂,酸酐即单酐、单羧酸、单酰氯化物和单活性酯化合物可选自邻苯二甲酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐等酸酐,2-羧基苯酚、3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、2-羧基苯硫酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚、1-羟基-8-羧基萘、1-羟基-7-羧基萘、1-羟基-6-羧基萘、1-羟基-5-羧基萘、1-羟基-4-羧基萘、1-羟基-3-羧基萘、1-羟基-2-羧基萘、1-巯基-8-羧基萘、1-巯基-7-羧基萘、1-巯基-6-羧基萘、1-巯基-5-羧基萘、1-巯基-4-羧基萘、1-巯基-3-羧基萘、1-巯基-2-羧基萘、2-羧基苯磺酸、3-羧基苯磺酸、4-羧基苯磺酸、2-乙炔基苯甲酸、3-乙炔基苯甲酸、4-乙炔基苯甲酸、2,4-二乙炔基苯甲酸、2,5-二乙炔基苯甲酸、2,6-二乙炔基苯甲酸、3,4-二乙炔基苯甲酸、3,5-二乙炔基苯甲酸、2-乙炔基-1-萘甲酸、3-乙炔基-1-萘甲酸、4-乙炔基-1-萘甲酸、

5-乙炔基-1-萘甲酸、6-乙炔基-1-萘甲酸、7-乙炔基-1-萘甲酸、8-乙炔基-1-萘甲酸、2-乙炔基-2-萘甲酸、3-乙炔基-2-萘甲酸、4-乙炔基-2-萘甲酸、5-乙炔基-2-萘甲酸、6-乙炔基-2-萘甲酸、7-乙炔基-2-萘甲酸、8-乙炔基-2-萘甲酸等一元羧酸类以及它们的羧基被酰氯化后的单酰氯化物,以及对苯二甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、环己烷二羧酸、3-羟基邻苯二甲酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、1,2-二羧基萘、1,3-二羧基萘、1,4-二羧基萘、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、1,8-二羧基萘、2,3-二羧基萘、2,6-二羧基萘、2,7-二羧基萘等二羧酸类中仅1个羧基被酰氯化后的单酰氯化物,单酰氯化物与N-羟基苯并三唑、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺反应而得到的活性酯化合物。

[0066] 二碳酸酯化合物可选自二碳酸二叔丁酯、二碳酸二苯酯、二碳酸二苄酯、二碳酸二甲酯和二碳酸二乙酯,但并不限于此。

[0067] 乙烯醚化合物,可举出氯甲酸叔丁基酯、氯甲酸正丁基酯、氯甲酸异丁基酯、氯甲酸苄基酯、氯甲酸烯丙酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸异丙基酯、氯甲酸苄基甲基酯、氯甲酸2,2,2-三氯乙基酯等氯甲酸酯类,异氰酸丁酯、异氰酸1-萘基酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸苯基酯等异氰酸酯化合物类,丁基乙烯醚、环己基乙烯醚、乙基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、异丁基乙烯醚、异丙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、叔丁基乙烯醚、苄基乙烯醚等。

[0068] 单胺封端剂包括5-氨基-8-羟基喹啉、4-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-8-氨基萘、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、1-羟基-3-氨基萘、1-羟基-2-氨基萘、1-氨基-7-羟基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、2-羟基-4-氨基萘、2-羟基-3-氨基萘、1-氨基-2-羟基萘、1-羧基-8-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、1-羧基-4-氨基萘、1-羧基-3-氨基萘、1-羧基-2-氨基萘、1-氨基-7-羧基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-羧基-4-氨基萘、2-羧基-3-氨基萘、1-氨基-2-羧基萘、2-氨基苯甲酸,3-氨基苯甲酸,4-氨基苯甲酸,2-氨基苯磺酸,3-氨基苯磺酸,4-氨基苯磺酸,3-氨基-4,6-二羟基嘧啶,2-氨基苯酚,3-氨基苯酚,4-氨基苯酚,1-巯基-8-氨基萘,1-巯基-7-氨基萘,1-巯基-6-氨基萘,1-巯基-5-氨基萘,1-巯基-4-氨基萘,1-巯基-3-氨基萘,1-巯基-2-氨基萘,2-巯基-7-氨基萘,2-巯基-6-氨基萘,2-巯基-5-氨基萘,2-巯基-4-氨基萘,2-巯基-3-氨基萘,1-氨基-2-巯基萘,3-氨基-4,6-二巯基嘧啶,2-氨基硫酚,3-氨基硫酚,4-氨基硫酚,2-乙炔基苯胺,3-乙炔基苯胺,4-乙炔基苯胺,2,4-二乙炔基苯胺,2,5-二乙炔基苯胺,2,6-二乙炔基苯胺,3,4-二乙炔基苯胺,3,5-二乙炔基苯胺,1-乙炔基-2-氨基萘,1-乙炔基-3-氨基萘,1-乙炔基-4-氨基萘,1-乙炔基-5-氨基萘,1-乙炔基-6-氨基萘,1-乙炔基-7-氨基萘,1-乙炔基-8-氨基萘,2-乙炔基-1-氨基萘,2-乙炔基-3-氨基萘,2-乙炔基-4-氨基萘,2-乙炔基-5-氨基萘,2-乙炔基-6-氨基萘,2-乙炔基-7-氨基萘,2-乙炔基-8-氨基萘,3,5-二乙炔基-1-氨基萘,3,5-二乙炔基-2-氨基萘,3,6-二乙炔基-1-氨基萘,3,6-二乙炔基-2-氨基萘,3,7-二乙炔基-1-氨基萘,3,7-二乙炔基-2-氨基萘,4,8-二乙炔基-1-氨基萘,4,8-二乙炔基-2-氨基萘等,但并不限于此。

[0069] 在本发明一些优选实施方式中,形成所述聚酰胺酸的封端剂包括邻苯二甲酸酐(PA)、4-苯乙炔基邻苯二甲酸酐(PEPA)、降冰片烯二酸酐(NA)、马来酸酐(MAH)、3-羟基邻苯二甲酸酐(HP)中的一种及以上。在本发明一些更优选实施方式中,以马来酸酐作为封端剂。

[0070] 本发明通过在二胺单体中引入咪唑、噁唑、含硅基团中的一种及以上,有利于获得

表面张力适度的聚酰胺酸清漆。在本发明的一些优选实施方式中,所述聚酰胺酸清漆25℃的表面张力为33-46 mN/m,更优选为36-40 mN/m。表面张力过高,聚酰胺酸清漆流平性差,聚酰亚胺薄膜膜厚均一性差。表面张力过低,聚酰亚胺薄膜易出现白浊和裂痕。

[0071] 进一步地,本发明聚酰胺酸清漆50℃的表面张力为25℃表面张力的0.91-0.96,为30-43mN/m,优选为30-40mN/m;聚酰胺酸清漆80℃的表面张力为25℃表面张力的0.8-0.86,为27-40 mN/m,优选为28-36mN/m。随着温度的升高,聚酰胺酸清漆的表面张力降低,降低速率太小容易造成聚酰亚胺薄膜白浊和裂痕。

[0072] 在本发明具体实施方式中,聚酰胺酸清漆25℃、50℃和80℃的表面张力测试平衡时间均为8min。

[0073] 在本发明具体实施方式中,溶剂表面张力的测定方法与聚酰胺酸清漆表面张力测定方法相同,平衡时间为8min。

[0074] 在本发明的一些优选实施方式中,本发明所述聚酰胺酸的分子量分布为1.15-1.45,更优选为1.15-1.35。

[0075] 进一步地,所述聚酰胺酸清漆固含量为5-20wt.%,优选为10-20 wt.%。本发明通过溶剂加入量调节聚酰胺酸清漆固含量,固含量低于5wt.%,聚酰胺酸清漆表面张力过低,聚酰亚胺薄膜成膜性差;固含量高于20wt.%,聚酰胺酸清漆表面张力升高,聚酰亚胺薄膜流平性差,膜厚均一性差。

[0076] 进一步地,本发明第一方面提供的所述聚酰胺酸清漆粘度为1000-7000 cP,优选为2000-5500 cP,便于获得成膜性好的聚酰亚胺薄膜。

[0077] 本发明第一方面提供的表面张力低、分子量分布窄的聚酰胺酸清漆在玻璃上的接触角更小、润湿性良好、表面更加均匀,易于得到膜厚均一性小的聚酰亚胺膜。

[0078] 本发明第一方面提供的所述聚酰胺酸清漆在400nm波长和1cm光路长度下透光率低于20%,在500nm波长和1cm光路长度下透光率低于40%。

[0079] 本发明第一方面提供的所述聚酰胺酸清漆在低温-20℃条件下,保存一年,粘度的变化不超过10%。本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆粘度变化率低、储存稳定性强。

[0080] 本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆的制备方法为:将相应的二胺和二酐单体按相应比例和顺序在极性有机溶剂中进行聚合反应。对聚合反应的条件没有特别地限制,通常在-10℃至90℃下在惰性气氛如氮气或氩气中进行2-48小时。

[0081] 进一步地优选方案为先混合主要成分二胺和极性有机溶剂,待主要成分二胺完全溶解后加入所有二酐,在30-90℃优选30-70℃下反应4-12小时;然后降温至0-40℃,向反应液中依次加入次要成分二胺和极性有机溶剂,在0-40℃下反应3-20h。最后加入极性有机溶剂和封端剂,在0-40℃下反应3-20h。

[0082] 在本发明具体实施方式中,聚酰胺酸清漆的制备方法为:混合对苯二胺和极性有机溶剂,待对苯二胺完全溶解后加入所有二酐,在30-90℃优选30-70℃下反应4-12小时;然后降温至0-40℃,向反应液中依次加入次要成分二胺和极性有机溶剂,在0-40℃下反应3-20h。最后加入极性有机溶剂和封端剂,在0-40℃下反应3-20h,得到聚酰胺酸清漆。第一步反应温度过高,较高温度(>25℃)下聚酰胺酸清漆表面张力与25℃下聚酰胺酸清漆表面张力比值越大,容易造成聚酰亚胺薄膜白浊和裂痕。

[0083] <聚酰亚胺薄膜>

[0084] 本发明第二方面提供一种聚酰亚胺薄膜,聚酰亚胺薄膜由本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆形成。

[0085] 进一步地,所述聚酰亚胺薄膜由本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆经涂膜、干燥、固化制备得到。

[0086] 更进一步地,首先,将本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆涂布于支承体上。作为支承体,选自硅、镓砷等晶圆基板,蓝宝石玻璃、钠钙玻璃、无碱玻璃等玻璃基板,不锈钢、铜等金属基板或金属箔、陶瓷基板、及包含硅原子,但并不限于这些。优选玻璃基板作为支承体。

[0087] 作为涂布方法,可选自刮涂法、旋涂法、狭缝涂布法、浸涂法、喷涂法、印刷法等,并可以组合这些方法。优选刮涂法作为涂布方法。

[0088] 可以在涂布前预先对支承体进行前处理。例如,可举出下述方法:使用将前处理剂以0.5~30质量%的量溶解于异丙醇、乙醇、甲醇、水、四氢呋喃、N-甲基2-吡咯烷酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶剂中而得到的溶液,利用旋涂、狭缝模涂、棒涂、浸涂、喷涂、蒸气处理等方法对支承体表面进行处理。可以根据需要实施减压干燥处理,然后通过50℃-300℃的热处理来进行支承体与前处理剂的反应。

[0089] 其次,涂布后,通常使清漆的涂布膜干燥。作为干燥方法,可以使用减压干燥、加热干燥、或将它们组合使用。作为减压干燥的方法,例如通过将形成有涂布膜的支承体放置于真空室内、并将真空室内减压从而进行。此外,加热干燥使用加热板、烘箱、红外线等进行。在使用加热板的情况下,将涂布膜直接保持在板上、或将涂布膜保持在设置于板上的固定销等夹具上,并进行加热干燥。固定销的高度可根据支承体的尺寸、溶液中使用的溶剂的种类、干燥方法等进行各种选择,优选为0.1-10mm左右。加热温度根据溶液中使用的溶剂的种类、目的而有所不同,优选在80℃下干燥1小时。

[0090] 最后,再通过逐步升温,将干燥好的湿膜在250-400℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜,本发明的最高固化温度为450-500℃。将所得聚酰亚胺薄膜玻璃板上剥离,进行力学性能、热学性能和光学性能表征,分别按照不同的测试仪器和测试方法的要求进行制样,然后按照国标或是企业标准进行测试。

[0091] 本发明第二方面提供的所述聚酰亚胺薄膜热膨胀系数在50-450℃范围内小于10ppm/℃,进一步地小于5 ppm/℃,更进一步地小于3 ppm/℃,甚至达到了小于2 ppm/℃。本发明第二方面提供的所述聚酰亚胺薄膜膜厚均一性均为≤5%,源于本发明第一方面提供的低表面张力且易于成膜的聚酰胺酸清漆。

[0092] <显示器件>

[0093] 本发明第三方面提供一种显示器件,所述显示器件包括但不限于OLED、TFT-LCD等柔性显示器。本发明第三方面提供的显示器件使用本发明第二方面提供的聚酰亚胺薄膜作为基底。

[0094] 在柔性显示器中,所述柔性显示器件的柔性基板包括聚酰亚胺膜,其中聚酰亚胺膜为本发明第一方面提供的聚酰胺酸清漆形成的聚酰亚胺膜或本发明第二方面提供的聚酰亚胺薄膜。如图1所示,采用聚酰亚胺膜制备柔性显示器件的步骤包括:在刚性基板1上涂覆聚酰胺酸清漆,固化得到聚酰亚胺膜2的工序,得到柔性基板;在柔性基板聚酰亚胺膜2上设置无机层3作为阻隔层的工序;在无机层3上形成电子电路层4即显示单元的工序;将其表

面形成有电子电路层4的聚酰亚胺膜从刚性基板1上剥离的工序。本发明所申请保护的显示器件并不限于此,利用本发明提供的聚酰胺酸清漆和聚酰亚胺膜作为基底的显示器件均在本发明保护范围之内。其中,无机层3可以举出包含例如选自由氮化硅( $\text{SiN}_x$ )、氧化硅( $\text{SiO}_x$ )、氧氮化硅( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )等金属氧化物、金属氮化物和金属氮氧化物组成的组中的无机物的无机膜。通常这些无机膜的成膜方法,可以采用已知的真空蒸镀法、溅射法、离子镀等物理蒸镀法和等离子体CVD法、催化化学气相沉积法(Cat-CVD法)等化学蒸镀法(化学气相沉积法)等。电子电路层4根据器件的种类不同而不同。如为TFT液晶显示器件,则电子电路层为非晶硅的TFT,TFT包括栅极金属层、非晶硅膜等半导体层、氮化硅栅极介电层、ITO像素电极。进一步地,本发明所述的刚性基板1的材质没有限制,通常使用无机基板,如钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、无碱玻璃等玻璃基板或铁、不锈钢等的金属基板。

[0095] 本发明所提供的显示器件,还能以多层PI即层叠体作为基底,所述层叠体中的聚酰亚胺膜和无机膜交替层积。以PI层叠体作为基底的显示器件制备方法同以聚酰亚胺膜为基底的显示器件制备方法。

[0096] 通过下面的实施例可以更好地理解本发明的上述及其他优点,但是以下实施例并非用于限制本发明的范围。实施例中相关缩写化学成分如下:

[0097] BPDA:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐

[0098] PMDA:均苯四甲酸二酐

[0099] ODPDA:4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐

[0100] DEDA :3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐

[0101] BSAA :2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐

[0102] CBDA:环丁烷四甲酸二酐

[0103] PDA:对苯二胺

[0104] DAPBI :2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑

[0105] DAPBO :2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑

[0106] SIDA:1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷

[0107] 4,4'-ODA:4,4'-二氨基二苯醚

[0108] FDH :9,9-双(3-(3-氨基苯酰胺)-4-羟基苯基)芴

[0109] HFHA :2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰胺)-4-羟基苯基]六氟丙烷

[0110] BPF-AN:9,9-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)芴

[0111] NA:降冰片烯二酸酐

[0112] PA:邻苯二甲酸酐

[0113] PEPA :4-苯乙炔基邻苯二甲酸酐

[0114] MAH:马来酸酐

[0115] HP:3-羟基邻苯二甲酸酐

[0116] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0117] DMF:N,N-二甲基甲酰胺

[0118] DMAc:N,N-二甲基乙酰胺

[0119] 实施例1

[0120] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入136.12 g NMP和0.09mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.085mol BPDA、0.01mol PMDA和0.004mol CBDA,然后将混合物在30℃下反应8小时。随后将反应温度降低为20℃,向反应液中依次加入0.01mol DAPBI和0.001mol DAPBO和20g NMP,加料完成后在20℃下聚合反应10h。向反应液中依次加入0.001mol PEPA和10g NMP,在20℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清漆。

[0121] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0122] 实施例2

[0123] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入158.1 g NMP和0.08mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.085mol BPDA、0.01mol DEDA和0.005mol PMDA,然后将混合物在70℃下反应2小时。随后将反应温度降低为15℃,向反应液中依次加入0.02mol DAPBI和 20g NMP,加料完成后在15℃下聚合反应6h。向反应液中依次加入0.002mol HP和10g NMP,在15℃下继续反应6h,得到聚酰胺酸清漆。

[0124] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0125] 实施例3

[0126] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入204.7 g NMP和0.09mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.08mol BPDA、0.016mol PMDA和0.004mol BSAA,然后将混合物在90℃下反应2小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.01mol DAPBO和 20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应6h。向反应液中依次加入0.004mol HP和10g NMP,在10℃下继续反应6h,得到聚酰胺酸清漆。

[0127] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0128] 实施例4

[0129] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入263.2 g NMP和0.08mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.08mol BPDA、0.017mol ODPDA和0.003mol PMDA,然后将混合物在45℃下反应6小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.02mol DAPBI和 20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应10h。向反应液中依次加入0.005mol PEPA和10g NMP,在10℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清漆。

[0130] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0131] 实施例5

[0132] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入302.6 g NMP和0.09mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.085mol BPDA、0.011mol PMDA

和0.004mol BTDA,然后将混合物在60℃下反应10小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.01mol DAPBO和 20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应10h。向反应液中依次加入0.004mol MAH和10g NMP,在10℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清漆。

[0133] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0134] 实施例6

[0135] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入254.7 g NMP和0.095mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.09mol BPDA、0.008mol BTDA和0.002mol DEDA,然后将混合物在50℃下反应2小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.01mol DAPBO、0.001mol SIDA和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应3h。向反应液中依次加入0.005mol NA、0.001mol PEPA和10g NMP,在10℃下继续反应3h,得到聚酰胺酸清漆。

[0136] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0137] 实施例7

[0138] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入261.4 g NMP和0.09mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.08mol BPDA、0.016mol PMDA和0.004mol BSAA,然后将混合物在60℃下反应4小时。随后将反应温度降低为15℃,向反应液中依次加入0.01mol DAPBO、0.0015mol SIDA和20g NMP,加料完成后在15℃下聚合反应9h。向反应液中依次加入0.005mol PEPA和10g NMP,在15℃下继续反应9h,得到聚酰胺酸清漆。

[0139] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0140] 实施例8

[0141] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入304.7 g NMP和0.1mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.08mol BPDA、0.017mol BTDA和0.003mol CBDA,然后将混合物在65℃下反应4小时。随后将反应温度降低为15℃,向反应液中依次加入0.009mol SIDA和20g NMP,加料完成后在15℃下聚合反应6h。向反应液中依次加入0.006mol MAH和10g NMP,在15℃下继续反应6h,得到聚酰胺酸清漆。

[0142] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0143] 实施例9

[0144] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入167.7 g DMF和0.09mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.08mol BPDA和0.02mol CBDA,然后将混合物在42℃下反应8小时。随后将反应温度降低为20℃,向反应液中依次加入0.002mol FDH、0.002mol SIDA、0.01mol DAPBI和20g NMP,加料完成后在20℃下聚合反应

10h。向反应液中依次加入0.002mol HP和10g NMP,在20℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清漆。

[0145] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0146] 实施例10

[0147] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入134.7 g DMAc和0.09mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.09mol BPDA、0.005mol PMDA和0.005mol DEDA,然后将混合物在40℃下反应10小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.004mol HFHA、0.01mol DAPBO和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应10h。向反应液中依次加入0.001mol PEPA和10g NMP,在10℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清漆。

[0148] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0149] 实施例11

[0150] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入94.7 g NMP、58 g DMF和0.085mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.08mol BPDA、0.01mol BSAA和0.01mol ODP,然后将混合物在55℃下反应3小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.01mol BPF-AN、0.01mol DAPBO和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应10h。向反应液中依次加入0.003mol MAH和10g NMP,在10℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清漆。

[0151] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0152] 对比例1

[0153] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入122.1 g NMP和0.05mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.06mol ODP和0.04mol PMDA,然后将混合物在20℃下反应2小时。随后将反应温度降低为2℃,向反应液中依次加入0.05mol HFHA、0.001mol SIDA、0.005mol DAPBI和20g NMP,加料完成后在2℃下聚合反应4h。向反应液中加入10g NMP,在2℃下继续反应4h,得到聚酰胺酸清漆。

[0154] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0155] 对比例2

[0156] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入146.3 g NMP和0.08mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.08mol ODP和0.02mol BPDA,然后将混合物在95℃下反应6小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.001mol SIDA、0.026mol DAPBI和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应4h。向反应液中

加入10g NMP,在10℃下继续反应4h,得到聚酰胺酸清漆。

[0157] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0158] 对比例3

[0159] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入298.4 g NMP和0.07mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.057mol BPDA、0.031 mol PMDA和0.01mol ODPa,然后将混合物在105℃下反应5小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.003mol SIDA、0.03mol DAPBI和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应15h。向反应液中依次加入0.003mol PEPA和10g NMP,在10℃下继续反应15h,得到聚酰胺酸清漆。

[0160] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0161] 对比例4

[0162] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入298.9 g NMP和0.1mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.06mol BPDA和0.04mol PMDA,然后将混合物在85℃下反应6小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.002mol FDH、0.005mol DAPBI和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应10h。向反应液中依次加入0.001mol PA和10g NMP,在10℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清漆。

[0163] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0164] 对比例5

[0165] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入399.4 g NMP和0.08mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.079mol BPDA和0.021mol ODPa,然后将混合物在90℃下反应6小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.001mol DAPBO、0.004mol 4-BAPB、0.018mol SIDA和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应15h。向反应液中依次加入0.009mol NA和10g NMP,在10℃下继续反应15h,得到聚酰胺酸清漆。

[0166] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0167] 对比例6

[0168] 1L的三口烧瓶,装有机械搅拌、球形冷凝管和氮气导头,向反应瓶中投入421.7 g NMP和0.08mol PDA,待PDA完全溶解后,再向反应瓶中加入0.03mol BPDA和0.08mol PMDA,然后将混合物在105℃下反应6小时。随后将反应温度降低为10℃,向反应液中依次加入0.003mol DAPBO、0.01mol FDH、0.01mol SIDA和20g NMP,加料完成后在10℃下聚合反应10h。向反应液中依次加入0.007mol PA和10g NMP,在10℃下继续反应10h,得到聚酰胺酸清

漆。

[0169] 将所得聚酰胺酸清漆通过涂布机在玻璃基板上均匀的狭缝成膜,将所得湿膜在HVCD中80℃下干燥15分钟,然后将得到的凝胶态薄膜转移到红外式高温OVEN,通过逐步升温,将凝胶薄膜在450℃下固化即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0170] 实施例1-11及对比例1-6各单体原料及工艺参数如表1所示。

[0171] 表1 实施例和对比例成分及参数表

组别	二胺单体	二酐单体	封端剂
实施例 1	0.09mol PDA+0.01mol DAPBI+0.001molDAPBO	0.085mol BPDA+0.01mol PMDA+0.004mol CBDA	0.001mol PEPA
实施例 2	0.08mol PDA+0.02mol DAPBI	0.085mol BPDA+0.01mol DEDA+0.005mol PMDA	0.002mol HP
实施例 3	0.09mol PDA+0.01mol DAPBO	0.08mol BPDA+0.016mol PMDA+0.004mol BSAA	0.004mol HP
实施例 4	0.08mol PDA+0.02mol DAPBI	0.08mol BPDA+0.017mol ODPA+0.003mol PMDA	0.005mol PEPA
实施例 5	0.09mol PDA+0.01mol DAPBO	0.085mol BPDA+0.011mol PMDA+0.004mol BTDA	0.004mol MAH
实施例 6	0.095mol PDA+0.001mol SiDA+0.01mol DAPBO	0.09mol BPDA+0.008mol BTDA+0.002mol DEDA	0.005mol NA+0.001mol PEPA
实施例 7	0.09mol PDA+0.01mol DAPBO+0.0015mol SIDA	0.08mol BPDA+0.016mol PMDA+0.004mol BSAA	0.005mol PEPA
实施例 8	0.1mol PDA+0.009mol SIDA	0.08mol BPDA+0.017mol BTDA+0.003mol CBDA	0.006mol MAH
实施例 9	0.09mol PDA+0.002mol FDH+0.002mol SiDA+0.01mol DAPBI	0.08mol BPDA+0.02mol CBDA	0.002mol HP

[0172]

[0173]

实施例 10	0.09mol PDA+0.004mol HFHA+0.01mol DAPBO	0.09mol BPDA+0.005mol PMDA+0.005mol DEDA	0.001mol PEPA
实施例 11	0.085mol PDA+0.01mol BPF-AN+0.01mol DAPBO	0.08mol BPDA+0.01mol BSAA+0.01mol ODP A	0.003mol MAH
对比例 1	0.05mol PDA+0.05mol HFHA+0.005mol DAPBI+0.001moSIDA	0.06mol ODP A+0.04mol PMDA	-
对比例 2	0.08mol PDA+0.026mol DAPBO+0.001moSIDA	0.02mol BPDA+0.08mol ODP A	-
对比例 3	0.07mol PDA+0.03mol DAPBI+0.003moSIDA	0.057mol BPDA+0.031mol PMDA+0.01mol ODP A	0.003mol PEPA
对比例 4	0.1mol PDA+0.005mol DAPBI+0.002moFDH	0.06mol ODP A+0.04mol PMDA	0.001mol PA
对比例 5	0.08mol PDA+0.001mo DAPBO+0.004mol 4-BAPB+0.018moSIDA	0.079mol BPDA+0.021mol ODP A	0.009mol NA
对比例 6	0.08mol PDA+0.003mo DAPBO+0.01mol FDH+0.01mol SIDA	0.03mol BPDA+0.08mol PMDA	0.007mol PA

[0174] 按照下述测试方法测定实施例及对比例所得聚酰胺酸清漆的表面张力、分子量分布,并将所得聚酰胺酸清漆涂膜、干燥、固化制备得到聚酰亚胺薄膜,测定聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数、膜厚均一性并观察其成膜性,得到表2所示数据。

[0175] 测定方法

[0176] 本发明所述固含量均为聚酰胺酸清漆中聚酰胺酸的含量,测定方法为:将聚酰胺酸清漆均匀的涂覆在玻璃容器中,称量样品质量 $m_1$ 。将涂覆好的样品放在烘箱中加热,在100℃下保温30min后,以5℃/min升温至350℃,并在350℃下保温30min。待样品冷却后称量样品重量 $m_2$ 。样品的固含量按照下列式(4)计算:

[0177] 固含量= $(m_2/m_1) \times 100\%$  式(4)

[0178] 本发明所述粘度测定方法为:使用DHR(TA仪器)旋转粘度计,在温度为25℃,剪切速度为 $1s^{-1}$ 时,测定聚酰胺酸的粘度。

[0179] 聚酰胺酸清漆的透过率测试方法:使用分光光度计(珀金埃尔默LAMBDA 365紫外/可见分光光度计),将液体装入1cm厚的标准样品池,测试清漆在可见光范围内的透过率。

[0180] 聚酰胺酸清漆的表面张力测试方法:利用板法测试,具体操作为:使用KRUSS K100全自动表面张力仪在25℃、50℃、80℃测试聚酰胺酸的表面张力,具体操作为:将已知周长的铂金板用去离子水冲洗,用酒精灯灼烧至变红,去除铂金板上的表面活性物质。将冷却后的铂金板固定在天平挂钩上,将50mL待测样品倒入测量烧杯中,并移动至液面距离测量铂金板约2mm处,平衡1-10min后,得到聚酰胺酸表面张力数据。在本发明实施例和对比例所得

聚酰胺酸清漆表面张力的具体测试中,平衡时间选为8min。本发明有机溶剂表面张力的测试方法与聚酰胺酸清漆相同,平衡时间为8min。

[0181] 聚酰胺酸清漆分子量分布的测试方法:采用凝胶渗透色谱(GPC)法测试。

[0182] 聚酰亚胺薄膜线性膨胀系数CTE测定:将聚酰亚胺薄膜样品,裁剪成宽度为4mm的短条状,将其作为实验片,使用TMA测试仪(TA-Q400),测试气氛为氮气,升温速率10°C/min。样品在测试前在TMA中升温一次以除去松弛效应。

[0183] 本发明所述膜厚均一性是指在一整张玻璃上测多个点,不同位置膜厚的统计偏差。观察制得的聚酰亚胺薄膜有无白浊和裂痕,其中无白浊现象记为“X”,轻微白浊记为“O”,重度白浊记为“OO”。

[0184] 表2实施例和对比例PAA和PI测试

组别	PAA						PI				
	表面张力 $\sigma$ (mN/m)			表面张力比值		固含量 wt.%	分子量 分布	热膨胀系 数 ppm/K	膜厚均 一性	白浊	裂痕
	25°C	50°C	80°C	$\sigma_{50^\circ\text{C}}/\sigma_{25^\circ\text{C}}$	$\sigma_{80^\circ\text{C}}/\sigma_{25^\circ\text{C}}$						
实施例 1	45.4	41.5	38.7	0.91	0.85	20	1.45	5.5	3.3	X	无
实施例 2	42	38.1	34.3	0.91	0.82	18	1.4	4.7	3.7	X	无
实施例 3	40	37.7	34.1	0.94	0.85	15	1.31	3.1	2.3	X	无
实施例 4	37.6	34.6	30.9	0.92	0.82	12	1.23	1.1	1.7	X	无
实施例 5	36.2	33.5	29.7	0.93	0.82	10	1.22	2.2	2	X	无
实施例 6	36.5	33.5	29.7	0.92	0.81	13	1.22	3.5	2.5	X	无
实施例 7	35.1	32	28.7	0.91	0.82	12	1.2	3.5	2.5	X	无
实施例 8	33.5	30.8	27.2	0.92	0.81	10	1.15	9	2	X	无
实施例 9	36.3	33.4	29.8	0.92	0.82	17	1.35	2.9	2.1	X	无
实施例 10	34.1	31.4	27.6	0.92	0.81	20	1.39	3.2	1.9	X	无
实施例 11	35.7	33.8	30.2	0.95	0.85	18	1.31	2.4	2.2	X	无
对比例 1	49.6	44.1	39.1	0.89	0.79	21	1.7	11.9	12.6	OO	严重
对比例 2	48.6	47.3	43	0.97	0.88	19	1.5	11	10.9	O	严重
对比例 3	43.2	42.3	39	0.98	0.90	10	1.52	15.1	4.3	O	严重
对比例 4	46.3	45.1	41	0.97	0.89	10	1.57	11.9	6.9	O	严重
对比例 5	37	36.1	33	0.98	0.89	4	1.08	21	1.8	O	严重
对比例 6	32	30.6	28	0.96	0.88	3	1.04	20	1.1	O	严重

[0185] [0186] 本领域技术人员还可根据本发明提供的聚酰亚胺清漆、聚酰亚胺薄膜性能,将其应用于太阳能电池、印刷电路、触控面板等的基板,液晶元件的液晶取向膜等光电显示技术领域。

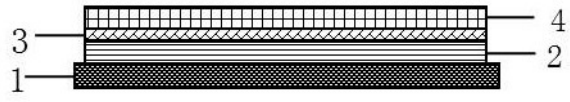


图1