



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109996839 B

(45) 授权公告日 2021.04.16

(21) 申请号 201880004504.7

(22) 申请日 2018.05.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109996839 A

(43) 申请公布日 2019.07.09

(30) 优先权数据
2017-108158 2017.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.05.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/020805 2018.05.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/221607 JA 2018.12.06

(73) 专利权人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 冈卓也 中川美晴 久野信治

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 肖轶 庞东成

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

审查员 皋锋

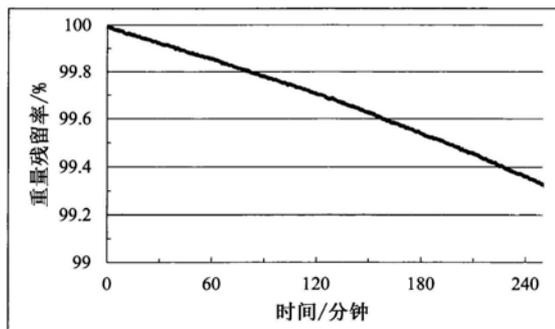
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

聚酰亚胺膜

(57) 摘要

本发明公开了一种聚酰亚胺膜,当在10 μ m的膜厚度下测量时,当在400℃保持4小时的重量残留率为99.0%以上,YI(黄色指数)为10以下,并且100℃至350℃之间的线性热膨胀系数为55ppm/K以下。该聚酰亚胺膜的透明性和耐热性优异,并且线性热膨胀系数低,适合用于显示器、触摸板或太阳能电池用基板。



1. 一种包含聚酰亚胺的聚酰亚胺膜,其中:

当在10 μ m的膜厚度下测量时,

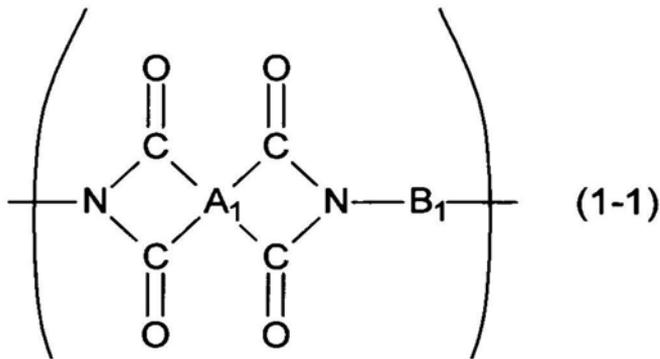
当在400 $^{\circ}$ C保持4小时时,重量残留率为99.0%以上,

YI(黄色指数)为10以下,

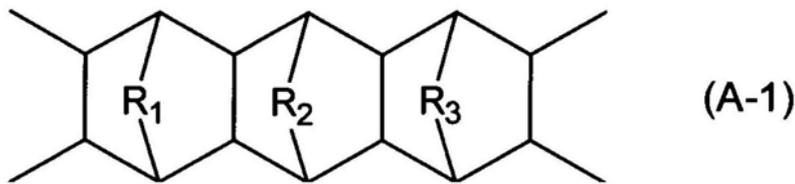
100 $^{\circ}$ C至350 $^{\circ}$ C之间的线性热膨胀系数为55ppm/K以下,并且

在308nm波长处的透光率为0.1%以下,

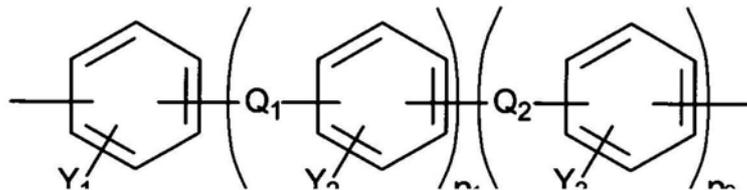
所述聚酰亚胺膜由包含基于重复单元的总量的50摩尔%以上的一种以上的由下列化学式(1-1)表示的重复单元的聚酰亚胺构成、或由包含基于重复单元的总量的50摩尔%以上的一种以上的由下列化学式(1-2)表示的重复单元的聚酰亚胺构成,



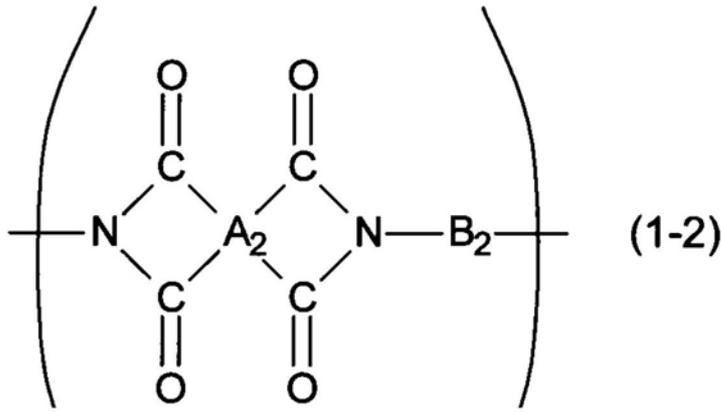
式中,A₁是由下列化学式(A-1)表示的四价基团,B₁是由下列化学式(B-1)表示的二价基团,



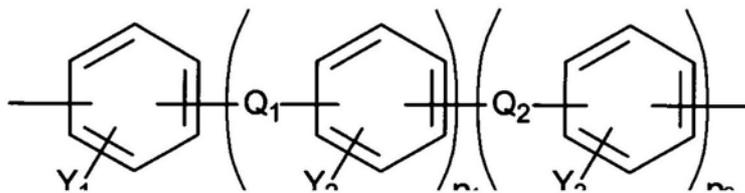
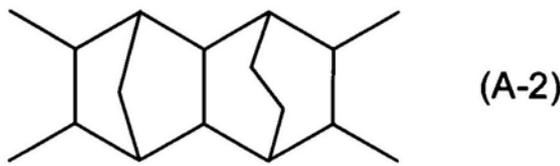
式中,R₁,R₂,R₃各自独立地为-CH₂-或-CH₂CH₂-,



式中,n₁表示0至3的整数,n₂表示0至3的整数;Y₁,Y₂和Y₃各自独立地表示选自由氢原子、甲基和三氟甲基组成的组中的一种,Q₁和Q₂各自独立地表示直接键合或选自由下式表示的基团组成的组中的一种:-NHCO-、-CONH-、-COO-和-OCO-



式中, A₂是由下列化学式 (A-2) 表示的四价基团, B₂是由下列化学式 (B-1) 表示的二价基团,



式中, n₁表示0至3的整数, n₂表示0至3的整数; Y₁, Y₂和Y₃各自独立地表示选自由氢原子、甲基和三氟甲基组成的组中的一种, Q₁和Q₂各自独立地表示直接键合或选自由下式表示的基团组成的组中的一种: -NHCO-, -CONH-, -COO-和-OCO-。

2. 如权利要求1所述的聚酰亚胺膜, 当在10μm的膜厚度下测量时, 当在430℃保持1小时时, 重量残留率为为99.0%以上。

3. 如权利要求1所述的聚酰亚胺膜, 当在10μm的膜厚度下测量时, 100℃至380℃之间的线性热膨胀系数为65ppm/K以下。

4. 如权利要求1所述的聚酰亚胺膜, 当在10μm的膜厚度下测量时, 雾度为2%以下。

5. 如权利要求1所述的聚酰亚胺膜, 当在10μm的膜厚度下测量时, 厚度方向上的相位差 (R_{th}) 为1000nm以下。

6. 一种层压体, 其包含已在玻璃基板上形成的权利要求1~5中任一项所述的聚酰亚胺膜。

7. 一种用于显示器、触摸板或太阳能电池的基板, 其包含权利要求1~5中任一项所述的聚酰亚胺膜。

聚酰亚胺膜

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰亚胺膜以及显示器、触摸板或太阳能电池用基板。

背景技术

[0002] 近年来,随着先进信息社会的到来,光学通信领域的诸如光纤和光波导等光学材料以及显示器领域的液晶取向膜和滤色器用保护膜的发展正在取得进展。特别是在显示器领域,对作为玻璃基板的替代品的重量轻且柔韧性优异的塑料基板进行了积极的研究,并且还在能够弯曲和卷绕的显示器上进行了积极的开发。因此,需要具有可用于这种应用的更高性能的光学材料。

[0003] 作为替代玻璃基板的塑料基板,已经提出了许多聚酰亚胺膜(例如,参见专利文献1至3)。然而,由于显示器的基板需要各种性能,因此需要进一步改进所提出的聚酰亚胺膜。

[0004] 除了基板,还对塑料覆盖片(保护膜)进行了研究,作为保护显示表面的覆盖玻璃的替代品。然而,作为显示表面上的覆盖片(保护膜),传统的聚酰亚胺膜也还具有进一步改进的空间。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:W0 2013/069725

[0008] 专利文献2:日本特表2010-538103号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2017-82225号公报

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明的目的在于提供一种聚酰亚胺膜,其可适用于各种应用,例如显示器、触摸板或太阳能电池用基板,具体而言,是透明性和耐热性优异,并且也具有低线性热膨胀系数的聚酰亚胺膜。

[0012] 问题的解决方案

[0013] 本发明涉及以下项目。

[0014] 1.一种包含聚酰亚胺的聚酰亚胺膜,其中:

[0015] 当在10 μ m的膜厚度下测量时,

[0016] 当在400 $^{\circ}$ C保持4小时时,重量残留率为99.0%以上,

[0017] YI(黄色指数)为10以下,并且

[0018] 100 $^{\circ}$ C至350 $^{\circ}$ C之间的线性热膨胀系数为55ppm/K以下。

[0019] 2.如上述项1所述的聚酰亚胺膜,当在10 μ m的膜厚度下测量时,当在430 $^{\circ}$ C保持1小时时,重量残留率为99.0%以上。

[0020] 3.如上述项1或2所述的聚酰亚胺膜,当在10 μ m的膜厚度下测量时,100 $^{\circ}$ C至380 $^{\circ}$ C之间的线性热膨胀系数为65ppm/K以下。

[0021] 4.如上述项1~3中任一项所述的聚酰亚胺膜,当在10 μm 的膜厚度下测量时,雾度为2%以下。

[0022] 5.如上述项1~4中任一项所述的聚酰亚胺膜,当在10 μm 的膜厚度下测量时,厚度方向的相位差(Rth)为1000nm以下。

[0023] 6.如上述项1~5中任一项所述的聚酰亚胺膜,当在10 μm 的膜厚度下测量时,在308nm波长处的透光率为0.1%以下。

[0024] 7.一种层压体,其包含已在玻璃基板上形成的上述项1~6中任一项所述的聚酰亚胺膜。

[0025] 8.一种用于显示器、触摸板或太阳能电池的基板,其包含上述项1~6中任一项所述的聚酰亚胺膜。

[0026] 本发明的效果

[0027] 根据本发明,提供一种具有优异的透明性、耐热性和低线性热膨胀系数的聚酰亚胺膜,特别是可以适合用作显示器、触摸板或太阳能电池用基板的聚酰亚胺膜。

[0028] 除了基板外,本发明的聚酰亚胺膜可以适用于各种目的,并且可以适合用作例如,用于保护显示器的显示表面的盖板。

附图说明

[0029] 图1是表示在400 $^{\circ}\text{C}$ 保持4小时时的实施例2的聚酰亚胺膜的重量残留率的测定结果的图(TGA图)。

具体实施方式

[0030] 本发明的聚酰亚胺膜是包含聚酰亚胺的膜。这里,聚酰亚胺是指包含具有酰亚胺结构的重复单元的聚合物,其还包括聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺等。

[0031] 当在10 μm 的膜厚度下测量时,当在400 $^{\circ}\text{C}$ 保持4小时时,本发明的聚酰亚胺膜的重量残留率为99.0%以上,优选为99.1%以上,更优选为99.2%以上,特别优选为99.3%以上%。此外,当在10 μm 的膜厚度下测量时,当在430 $^{\circ}\text{C}$ 保持1小时时,重量残留率优选为99.0%以上。当聚酰亚胺膜用于显示基板等时,在聚酰亚胺膜的表面上形成导电层,并形成晶体管。聚酰亚胺膜可以经受这种高温制造工艺,因此,如果当在10 μm 的膜厚度下测量时,当在400 $^{\circ}\text{C}$ 保持4小时时的聚酰亚胺膜的重量残留率为99.0%以上,特别优选为99.3%以上%,并且此外,如果当在10 μm 的膜厚度下测量时,当在430 $^{\circ}\text{C}$ 保持1小时时聚酰亚胺膜的重量残留率也为99.0%以上,可以获得具有良好特性的膜晶体管。此外,可以防止由于聚酰亚胺的分解而污染制造设备。为了应用于广泛的制造工艺并且为了制造具有更好特性的膜晶体管同时防止制造设备的污染,在某些情况下,当在10 μm 的膜厚度下测量时,特别希望在400 $^{\circ}\text{C}$ 保持4小时时聚酰亚胺膜的重量残留率为99.3%以上。

[0032] 在本发明中,“在400 $^{\circ}\text{C}$ 保持4小时的重量残留率”和“在430 $^{\circ}\text{C}$ 保持1小时的重量残留率”是对于重量(总重量)为4mg的样品测量的值。重量变化可以通过在400 $^{\circ}\text{C}$ 加热4小时或者在430 $^{\circ}\text{C}$ 加热样品1小时来测量,在样品中堆叠有多个膜厚度为10 μm 的聚酰亚胺膜。

[0033] 在400 $^{\circ}\text{C}$ 保持4小时后的重量残留率和在430 $^{\circ}\text{C}$ 保持1小时后的重量残留率随着膜厚度的减少而趋于降低。

[0034] 当在10 μm 的膜厚度下测量时,本发明的聚酰亚胺膜的YI(黄色指数)为10以下,优选为9以下,更优选为8以下,更优选为7以下,更优选为6以下,特别优选为5以下。当聚酰亚胺膜用于诸如显示基板等透光目的时,要求聚酰亚胺膜具有透明性,更准确地说,无色(无色)透明性。YI(黄度)的绝对值越小意味着膜越接近无色(消色)。当在10 μm 的膜厚度下测量时,当YI为10以下,特别优选为5以下,通常可以确保所需的无色。随着膜厚度的增加,YI趋于增加。此外,YI优选为0以上。

[0035] 从透明性的观点出发,当在10 μm 的膜厚度下测量时,本发明的聚酰亚胺膜在400nm波长处的透光率优选为70%以上,更优选为72%以上,更优选为74%以上,并且特别优选为75%以上。此外,在本发明的聚酰亚胺膜中,当在10 μm 的膜厚度下测量时,总透光率(在380nm至780nm的波长范围内的平均透光率)优选为70%以上,更优选为75%以上,更优选为80%以上,更优选为82%以上,并且特别优选为84%以上。随着膜厚度增加,400nm波长处的透光率以及总透光率趋于降低。

[0036] 当在10 μm 的膜厚度下测量时,本发明的聚酰亚胺膜在100 $^{\circ}\text{C}$ 至350 $^{\circ}\text{C}$ 之间的线性热膨胀系数为55ppm/K以下,优选为50ppm/K以下,特别优选为45ppm/K以下。在一个实施方式中,在10 μm 的膜厚度下测量的100 $^{\circ}\text{C}$ 至350 $^{\circ}\text{C}$ 之间的线性热膨胀系数优选甚至更低,并且更优选为40ppm/K以下,更优选为35ppm/K以下,特别优选为30ppm/K以下,或小于30ppm/K。当聚酰亚胺膜用于显示基板等时,在聚酰亚胺膜的表面上形成导电层,并形成晶体管。如果聚酰亚胺膜的线性热膨胀系数在制造过程的温度范围内较大,则聚酰亚胺膜与诸如金属等导体之间的线性热膨胀系数的差异变大,这可能引起诸如基板翘曲增加等问题。为了通过通常的制造工艺获得具有令人满意的特性且没有任何问题的膜晶体管,在10 μm 的膜厚度下测量的100 $^{\circ}\text{C}$ 至350 $^{\circ}\text{C}$ 之间的线性热膨胀系数至少需要为55ppm/K以下,特别优选为40ppm/K以下。

[0037] 此外,为了应用于更宽泛的制造工艺,聚酰亚胺膜优选在更高的温度下具有较低的线性热膨胀系数。具体而言,当在10 μm 的膜厚度下测量时,100 $^{\circ}\text{C}$ 至380 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至390 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至400 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至410 $^{\circ}\text{C}$ 、特别优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至420 $^{\circ}\text{C}$ 之间的线性热膨胀系数优选为65ppm/K以下,更优选为60ppm/K以下,更优选为55ppm/K以下,更优选为50ppm/K以下,特别优选为45ppm/K以下。在一个实施方式中,当在10 μm 的膜厚度下测量时,100 $^{\circ}\text{C}$ 至380 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至390 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至400 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至410 $^{\circ}\text{C}$ 、特别优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 至420 $^{\circ}\text{C}$ 之间的线性热膨胀系数优选为40ppm/K以下,更优选为35ppm/K以下,特别优选为30ppm/K以下,或优选小于30ppm/K。

[0038] 在一个实施方式中,当在10 μm 的膜厚度下测量时,100 $^{\circ}\text{C}$ 至430 $^{\circ}\text{C}$ 之间的线性热膨胀系数优选为65ppm/K以下。此外,当在10 μm 的膜厚度下测量时,有时优选的是,100 $^{\circ}\text{C}$ 至430 $^{\circ}\text{C}$ 线性热膨胀系数为60ppm/K以下,更优选为55ppm/K以下。

[0039] 本发明的聚酰亚胺膜的上述线性热膨胀系数是在膜宽度为4mm,卡盘之间的距离为15mm,拉伸载荷为2g,加热速率为20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件测量的膜厚度为10 μm 的聚酰亚胺膜的值。这里,随着膜厚度增加,线性热膨胀系数趋于降低。

[0040] 本发明的聚酰亚胺膜,当在10 μm 的膜厚度下测量时,雾度优选为2%以下,更优选为1.5%以下。当聚酰亚胺膜用于显示器应用等时,如果其雾度高,则光可能被散射并且图像可能模糊。通常,当在10 μm 的膜厚度下测量时,如果雾度为2%以下,则可以防止这种问

题。随着膜厚度增加,雾度趋于增加。

[0041] 当在 $10\mu\text{m}$ 的膜厚度下测量时,本发明的聚酰亚胺膜的厚度方向的相位差(Rth)优选为 1000nm 以下,更优选为 850nm 以下,更优选为 830nm 以下。当聚酰亚胺膜用于显示器应用等时,厚度方向上的较大相位差可能导致这样的问题:透射光的颜色可能无法正确显示,颜色看起来模糊并且视角可能变窄。随着膜厚度增加,厚度方向的相位差(Rth)趋于增加。

[0042] 此外,当在 $10\mu\text{m}$ 的膜厚度下测量时,本发明的聚酰亚胺膜在 308nm 的波长处的透光率优选为 0.1% 以下,更优选为 0.05% 以下。在使用聚酰亚胺膜作为基板等的设备的许多制造过程中,聚酰亚胺前体(含有聚酰亚胺前体的组合物)的清漆或聚酰亚胺(含有聚酰亚胺的组合物)的清漆流延在诸如玻璃的基底上,并加热以获得聚酰亚胺/基底层压体,然后用来自基板(玻璃)表面的激光(波长: 308nm)照射层压体以从基底上剥离聚酰亚胺膜。如果聚酰亚胺膜在 308nm 的波长处具有高透光率并且不吸收 308nm 波长(激光)的光的能量,则聚酰亚胺膜不能从基底上剥离。为了应用于包括用激光从基底上剥离聚酰亚胺膜的步骤的工艺,当在 $10\mu\text{m}$ 的膜厚度下测量时, 308nm 波长处的透光率必须低,优选为 0.1% 以下。随着膜厚度增加, 308nm 波长处的透光率趋于降低。

[0043] 如果满足如上所述的物理性能值,则获得这样的聚酰亚胺膜,其特别适用于显示器用基板,并且还可适用于触摸板用基板或太阳能电池用基板等。

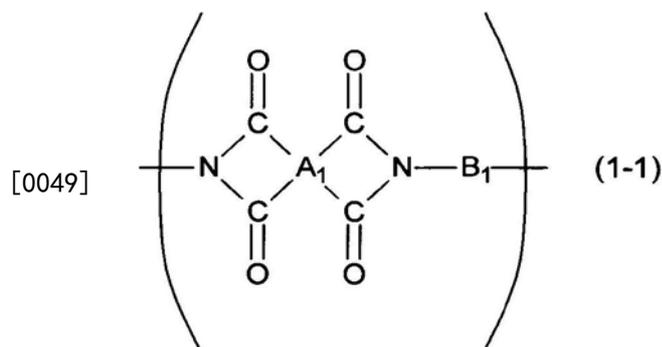
[0044] 测量上述物理性能值的方法的细节将在下面的实施例中描述。

[0045] 本发明的聚酰亚胺膜不限于厚度为 $10\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜。聚酰亚胺膜的厚度根据用途适当选择,通常为 $1\mu\text{m}$ 至 $250\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,特别优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

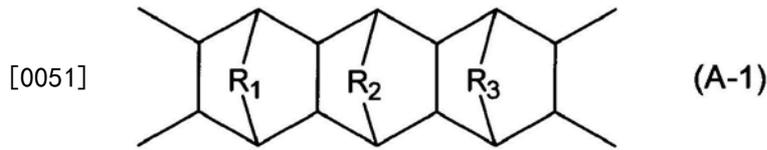
[0046] 如果需要,本发明的聚酰亚胺膜可以包含填料(无机颗粒或有机颗粒,如二氧化硅)、抗氧化剂、紫外线吸收剂、染料、颜料、诸如硅烷偶联剂等偶联剂、引物、阻燃剂、流平剂、脱模剂、聚酰亚胺膜中常用的其他各种添加剂等。

[0047] 在一个实施方式中,考虑到膜表面的膜强度和光滑度,或者从易于制备和成本的观点出发,优选本发明的聚酰亚胺膜不含诸如二氧化硅等无机颗粒或有机颗粒(填料)。

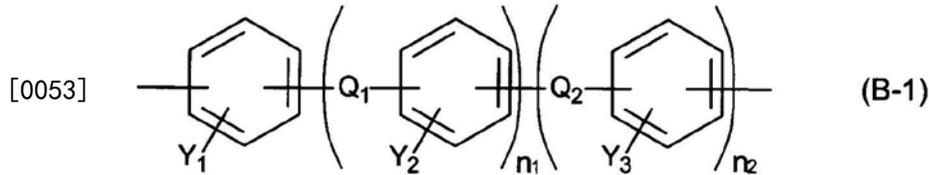
[0048] 基于重复单元的总量,本发明的聚酰亚胺膜可以由例如包含 50 摩尔%以上、优选为 60 摩尔%以上、更优选为 70 摩尔%以上的量的由下列化学式(1-1)表示的重复单元的聚酰亚胺形成。



[0050] (在该式中, A_1 是由下列化学式(A-1)表示的四价基团, B_1 是由下列化学式(B-1)表示的二价基团。)

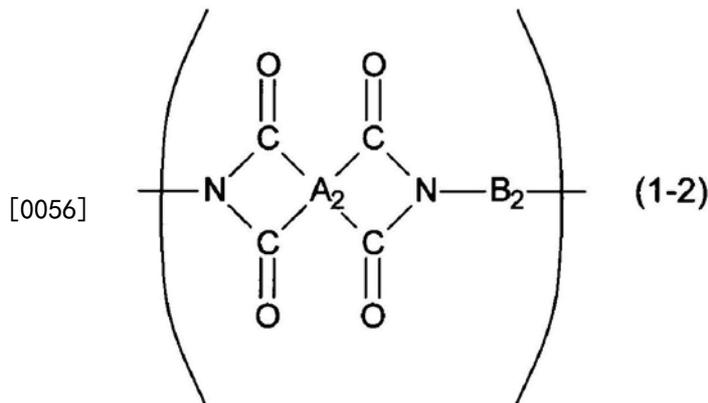


[0052] (在该式中, R_1, R_2, R_3 各自独立地为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。)

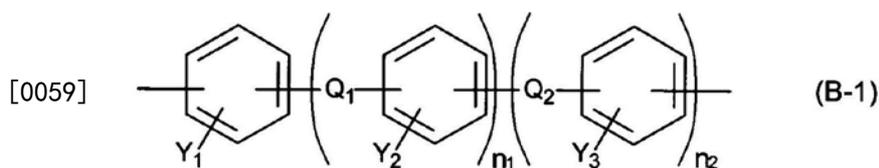


[0054] (在该式中, n_1 表示0至3的整数, n_2 表示0至3的整数。 Y_1, Y_2 和 Y_3 各自独立地表示选自自由氢原子、甲基和三氟甲基组成的组中的一种, Q_1 和 Q_2 各自独立地表示直接键合或选自由下式表示的基团组成的组中的一种: $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OCO}-$ 。)

[0055] 基于重复单元的总量,本发明的聚酰亚胺膜也可以由例如包含50摩尔%以上、优选为60摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上的量的由下列化学式(1-2)表示的重复单元的聚酰亚胺形成。



[0057] (在该式中, A_2 是由下列化学式(A-2)表示的四价基团, B_2 是由下列化学式(B-1)表示的二价基团。)

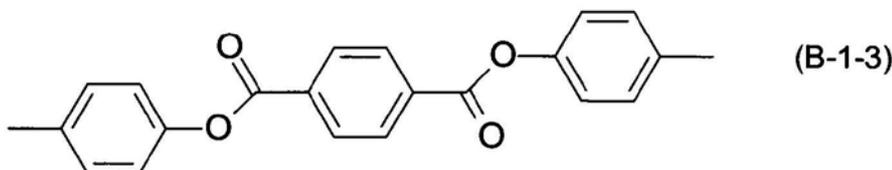
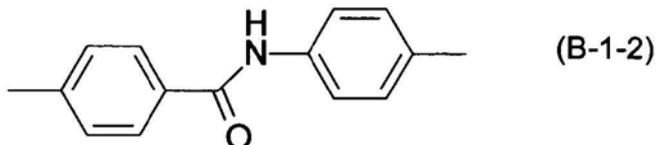
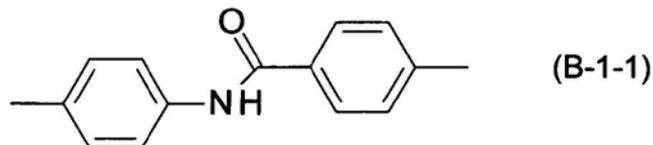


[0060] (在该式中, n_1 表示0至3的整数, n_2 表示0至3的整数。 Y_1, Y_2 和 Y_3 各自独立地表示选自自由氢原子、甲基和三氟甲基组成的组中的一种, Q_1 和 Q_2 各自独立地表示直接键合或选自由下式表示的基团组成的组中的一种: $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OCO}-$ 。)

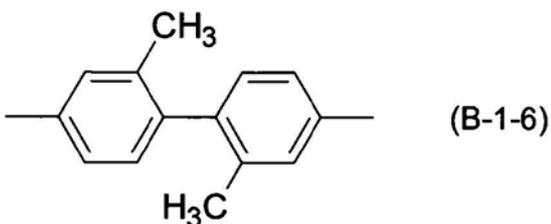
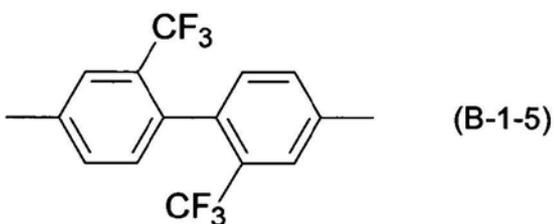
[0061] 在由化学式(B-1)表示的基团中,芳环之间的键合位置没有特别限制,但它们优选在4-位键合至酰亚胺基团($(-\text{CO}-)_2\text{N}-$),其与 A_1 或 A_2 键合或与芳环之间的连接基团键合。通过以这种方式键合,所获得的聚酰亚胺具有线性结构,其有时可提供低线性热膨胀。当由化

学式(B-1)表示的基团具有一个芳环时(在 n_1 和 n_2 为0的情况下),由化学式(B-1)表示的基团优选为对亚苯基,其可以具有取代基(Y_1)。此外,芳环可以被甲基或三氟甲基取代,但其取代位置没有特别限制。

[0062] 由化学式(B-1)表示的二价基团的实例包括由以下化学式(B-1-1)至(B-1-6)中的任一个表示的基团。



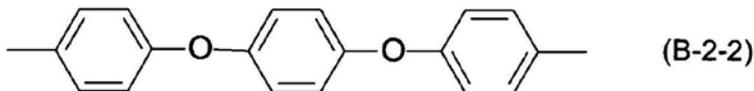
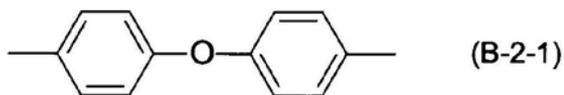
[0063]



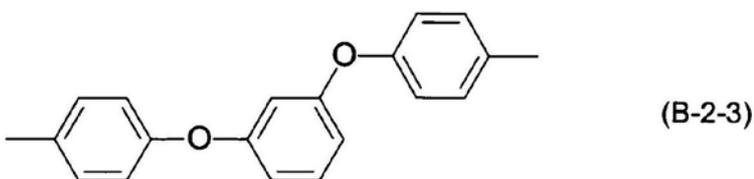
[0064] 此外,本发明的聚酰亚胺膜可以由聚酰亚胺形成,所述聚酰亚胺包含例如由化学式(1-1)或(1-2)表示的重复单元,基于重复单元的总量,其量例如为60摩尔%以上,优选为65摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,或者75摩尔%以上,或者80摩尔%以上,或者90摩尔%以上;其中,聚酰亚胺包含一种或多种重复单元,在该重复单元中衍生自四羧酸组分的四价基团是由化学式(A-1)或(A-2)表示的四价基团,并且衍生自二胺组分的二价基团具有多个以醚键(-O-)连接的芳环,基于重复单元的总量,所述重复单元的量例如为40摩尔%以下,优选为35摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,或者25摩尔%以下,或者20摩尔%以下,

或者10摩尔%以下。在这种情况下,通常,聚酰亚胺优选包含这样的重复单元,其中衍生自四羧酸组分的四价基团是由化学式(A-1)或(A-2)表示的四价基团并且衍生自二胺组分的二价基团具有多个以醚键(-O-)连接的芳环,基于重复单元的总量,其量为5摩尔%以上。

[0065] 其中某些或全部芳环通过醚键(-O-)连接的具有多个芳环的二价基团的实例包括由下列化学式(B-2-1)至(B-2-4)表示的基团。



[0066]



[0067] 然而,本发明的聚酰亚胺膜不限于由这些聚酰亚胺组成的那些。

[0068] 可适用于获得构成本发明聚酰亚胺膜的聚酰亚胺的四羧酸组分的实例包括以下的衍生物:十四氢-1H,3H-4,12:5,11:6,10-三桥亚甲基蒽[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,7,9-四酮、十氢-1H,3H-4,10-桥亚乙基-5,9-桥亚甲基萘并[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,6,8-四酮、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、苯均四酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、4,4'-氧代联二邻苯二甲酸、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、间三苯基-3,4,3',4'-四甲酸二酐、对三苯基-3,4,3',4'-四甲酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四甲酸、环己烷-1,2,4,5-四甲酸、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸、9-氧杂三环[4.2.1.0 2,5]壬烷-3,4,7,8-四甲酸、十氢-1,4:5,8-二桥亚甲基萘-2,3,6,7-四甲酸、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5'',6,6''-四甲酸等,或这些的二酐。可以使用的其他四羧酸组分的实例包括,例如以下的衍生物:3a,4,10,10a-四氢-1H,3H-4,10-桥亚甲基萘并[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,6,8-四酮、3a,4,6,6a,9a,10,12,12a-八氢-1H,3H-4,12:6,10-二桥亚甲基蒽[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,7,9-四酮、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二甲酸、双羧基苯基二甲基硅烷、双二羧基苯氧基二苯基硫醚、磺酰基邻苯二甲酸、异亚丙基二苯氧基双邻苯二甲酸、[1,1'-二(环己烷)]-3,3',4,4'-四甲酸、[1,1'-二(环己烷)]-2,3,3',4'-四甲酸、[1,1'-二(环己烷)]-2,2',3,3'-四甲酸、4,4'-亚甲基双(环己烷-1,2-二甲酸)、4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(环己烷-1,2-二甲酸)、4,4'-氧代双(环己烷-1,2-二甲酸)、4,4'-硫代双(环己烷-1,2-二甲酸)、4,4'-磺酰基双(环己烷-1,2-二甲酸)、4,4'-(二甲基硅烷二基)双(环己烷-1,2-二甲酸)、4,4'-(四氟丙烷-2,2-二基)双(环己烷-1,2-二甲酸)、八氢环戊二烯-1,3,4,6-四甲酸、双环[2.2.1]

庚烷-2,3,5,6-四甲酸、6-(羧甲基)双环[2.2.1]庚烷-2,3,5-三甲酸、双环[2.2.2]辛-5-烯-2,3,7,8-四甲酸、三环[4.2.2.0^{2,5}]癸烷-3,4,7,8-四甲酸、三环[4.2.2.0^{2,5}]癸-7-烯-3,4,9,10-四甲酸等,或这些的二酐。可以单独使用这些四羧酸组分(四羧酸等)或以其两种以上的组合使用。这里,四羧酸组分(四羧酸等)是指四羧酸和四羧酸衍生物,如四羧酸二酐、四羧酸甲硅烷基酯、四羧酸酯、四羧酰氯等。

[0069] 可用于获得构成本发明聚酰亚胺膜的聚酰亚胺的二胺组分的实例包括对苯二胺、间苯二胺、联苯胺、3,3'-二氨基-联苯、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、间联甲苯胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、3,4'-二氨基苯甲酰苯胺、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺、N,N'-对亚苯基双(对氨基苯甲酰胺)、4-氨基苯氧基-4-二氨基苯甲酸、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、联苯-4,4'-二甲酸双(4-氨基苯基)酯、对亚苯基双(对氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二甲酸酯、[1,1'-联苯]-4,4'-二基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-二氨基环己烷、1,4-二氨基-2-甲基环己烷、1,4-二氨基-2-乙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丙基环己烷、1,4-二氨基-2-异丙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丁基环己烷、1,4-二氨基-2-异丁基环己烷、1,4-二氨基-2-仲丁基环己烷、1,4-二氨基-2-叔丁基环己烷、1,2-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、双(4-氨基苯基)硫醚、对亚甲基双(苯二胺)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、双(4-氨基苯基)砜、3,3-双((氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(4-(4-氨基苯氧基)二苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)二苯基)砜、八氟联苯胺、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、9,9-双(4-氨基苯基)芴、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯等。可以单独使用这些二胺组分,或者以其两种以上的组合使用。

[0070] 制造聚酰亚胺膜的过程的实例通常包括:

[0071] (1) 一种包括在膜形式的载体上流延聚酰亚胺前体溶液或聚酰亚胺前体溶液组合物的过程,所述聚酰亚胺前体溶液或聚酰亚胺前体溶液组合物在聚酰亚胺前体溶液中包含必要的选自酰亚胺化催化剂、脱水剂、脱模助剂和无机微粒的添加剂,通过加热使膜干燥,得到自支撑膜,然后加热使其环化脱水并进行去溶剂化,以获得聚酰亚胺膜;

[0072] (2) 一种包括在膜形式的载体上流延聚酰亚胺前体溶液组合物的过程,所述聚酰亚胺前体溶液组合物通过将环化催化剂和脱水剂以及必要的其他选择添加剂(如无机细颗粒)添加至聚酰亚胺前体溶液中而制备;然后对其进行化学环化脱水,并根据需要通过加热使其干燥,得到自支撑膜,然后将其加热以进行去溶剂化和酰亚胺化,以获得聚酰亚胺膜;

[0073] (3) 当聚酰亚胺可溶于有机溶剂时,一种包括在膜形式的载体上流延聚酰亚胺溶液组合物的过程,所述聚酰亚胺溶液组合物包含选择性添加剂,如脱模助剂和无机微粒,通过将其加热干燥至部分或完全除去溶剂,然后加热至最高加热温度,以获得聚酰亚胺膜;和

[0074] (4) 当聚酰亚胺可溶于有机溶剂时,一种通过在膜形式的载体上流延聚酰亚胺溶液组合物以制备聚酰亚胺膜的过程,所述聚酰亚胺溶液组合物包含选择性添加剂,如脱模助剂和无机微粒,将膜加热至最高加热温度的同时移除溶剂,以获得聚酰亚胺膜。

[0075] 在需要耐溶剂性和耐化学性的应用中,可以优选不溶于有机溶剂的聚酰亚胺。不溶于有机溶剂的聚酰亚胺膜的制备通常通过聚酰亚胺前体溶液或聚酰亚胺前体溶液组合

物,即上述方法(1)和(2)的方法进行。

[0076] 聚酰亚胺前体可以分为1)聚酰胺酸(也称为聚酰氨酸),2)聚酰胺酸酯(聚酰胺酸的羧基的H的至少一部分为烷基),和3)聚酰胺酸甲硅烷基酯(羧基的H的至少一部分是烷基甲硅烷基)。

[0077] 这些聚酰亚胺前体可以由四羧酸组分和二胺组分制备,其提供上述聚酰亚胺结构。例如,在相对低温(例如120℃以下)的溶剂中通过使四羧酸组分(四羧酸二酐等)和二胺组分以几乎相等的摩尔数反应可以获得聚酰亚胺前体溶液组合物,优选的二胺组分与四羧酸组分的摩尔比[二胺组分摩尔数比四羧酸组分摩尔数]优选为0.90~1.10,更优选为0.95~1.05,以抑制酰亚胺化。

[0078] 制备聚酰亚胺膜的方法的实例包括,例如,包括将聚酰亚胺前体组合物浇铸在基材上,并在基材上在例如约100℃至500℃、优选为200℃至500℃、更优选为250℃至450℃加热聚酰亚胺前体组合物,以在除去溶剂的同时酰亚胺化聚酰亚胺前体的方法。加热曲线没有特别限制,可以适当选择。

[0079] 此外,聚酰亚胺膜也可以通过以下过程适当地制造,将聚酰亚胺前体组合物浇铸在基材上,优选在180℃以下的温度范围内干燥以在基材上形成聚酰亚胺前体组合物的膜,从基材上剥离聚酰亚胺前体组合物的膜,在固定膜的端部或不固定膜的端部的同时在例如约100℃至500℃、优选为200℃至500℃、更优选为250℃至450℃加热,以使聚酰亚胺前体酰亚胺化。

[0080] 此外,聚酰亚胺膜也可以通过以下过程适当地制造,将包含聚酰亚胺的聚酰亚胺溶液组合物浇铸在基材上,并且将其在例如约80℃至500℃、优选为100℃至500℃、更优选为150℃至450℃加热,以移除溶剂。同样在这种情况下,加热曲线没有特别限制并且可以适当选择。

[0081] 作为基材,通常优选玻璃,在玻璃基材上形成聚酰亚胺膜的聚酰亚胺膜/玻璃基层压体适合用于制造例如显示基板。

[0082] 在如上所述获得的聚酰亚胺膜/基层压体或聚酰亚胺膜的一侧或两侧上,可以形成导电层以获得柔性导电基板。

[0083] 例如,可以通过以下方法获得柔性导电基板。关于第一种方法,聚酰亚胺膜不从“聚酰亚胺膜/基底”层压体中的基材上剥离,并且导电材料的导电层(金属或金属氧化物、导电有机材料、导电碳等)通过溅射、气相沉积或印刷等在聚酰亚胺膜的表面上形成,以提供“导电层/聚酰亚胺膜/基底”导电层压体。此后,根据需要,从基材上剥离“导电层/聚酰亚胺膜”层压体,以提供包括“导电层/聚酰亚胺膜”层压体的柔性导电基板。

[0084] 在使用聚酰亚胺膜/玻璃基层压体制造柔性装置时,除了导电层之外,可以在层压体的聚酰亚胺膜上形成半导体层和/或介电层,以形成装置元件和装置所需的电路。在制造TFT液晶显示器的情况下,例如,在聚酰亚胺膜上形成非晶硅TFT。TFT包括例如栅极金属层、诸如非晶硅膜等半导体层、氮化硅栅极介电层和ITO像素电极。此外,在膜上可以通过已知方法形成液晶显示器所需的结构。在聚酰亚胺膜上形成所需装置元件和装置用电路并进一步形成诸如液晶显示器等装置的主结构后,剥离玻璃基底。剥离方法没有特别限制,可以通过例如从玻璃基底侧照射激光等来进行剥离。

[0085] 对于第二种方法,在“聚酰亚胺膜/基底”层压体中从基材上剥离聚酰亚胺膜以获

得聚酰亚胺膜,然后以与第一种方法相同的方式在聚酰亚胺膜的表面上形成导电材料的导电层(金属或金属氧化物、导电有机材料、导电碳等),以提供包括“导电层/聚酰亚胺膜”层压体或“导电层/聚酰亚胺膜/导电层”层压体的柔性导电基板。

[0086] 在第一和第二方法中,如果需要,在聚酰亚胺膜的表面上形成导电层之前,可以通过溅射、气相沉积或凝胶溶胶方法形成无机层(例如对诸如水蒸气或氧气等气体的阻挡层),和光控制层。

[0087] 对于导电层,可以通过诸如光刻法、各种印刷方法或喷墨法等方法适当地形成电路。

[0088] 如此获得的本发明的基板在必要时通过阻气层或无机层在由本发明的聚酰亚胺形成的聚酰亚胺膜的表面上具有导电层的电路。该基板可适合用作显示器、触摸板或太阳能电池用基板。

[0089] 也即,可以通过气相沉积、各种印刷方法或喷墨法等在该基板上进一步形成晶体管(无机晶体管、有机晶体管)以制造柔性膜晶体管,并且适合用作液晶元件、EL元件和光电元件。

[0090] 实施例

[0091] 通过以下实施例和比较例更具体地描述本发明。然而,本发明不限于以下实施例。

[0092] 在以下实施例中,评估通过以下方法进行。

[0093] <聚酰亚胺膜的评估>

[0094] [YI]

[0095] 使用紫外/可见分光光度计/V-650DS(由JASCO Corporation制造),根据ASTM E313标准测量膜厚度为 $10\mu\text{m}$ 且尺寸为 5cm^2 的聚酰亚胺膜的YI。光源为D65,视角为 2° 。

[0096] [400nm处的透光率、308nm处的透光率、总透光率]

[0097] 使用紫外/可见分光光度计/V-650DS(由JASCO Corporation制造)测量膜厚度为 $10\mu\text{m}$ 且尺寸为 5cm^2 的聚酰亚胺膜的400nm波长处的透光率、308nm波长处的透光率、总透光率(380nm至780nm的平均透光率)。

[0098] [雾度]

[0099] 使用雾度计/NDH 2000(由Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd制造),根据JIS K7136的标准测量膜厚度为 $10\mu\text{m}$ 且尺寸为 5cm^2 的聚酰亚胺膜的雾度。

[0100] [400°C保持4小时后的重量残留率]

[0101] 将膜厚度为 $10\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜切割成约 6mm^2 的尺寸以制备试样。通过堆叠多个切割试样将样品重量调节至4mg,使用TA Instruments制造的热重量仪(Q 5000IR),将样品在氮气流中热处理,利用程序在200°C保持30分钟,以100°C/分钟的加热速率从200°C升至400°C并保持4小时。将温度达到400°C时的重量作为100%,测定4小时后的重量残留率。

[0102] 图1显示当在400°C保持4小时的实施例2的聚酰亚胺膜的重量残留率的测量结果(TGA图)。对于实施例1和比较例1至3的聚酰亚胺膜,以相同的高精度测量重量残留率。

[0103] [430°C保持1小时后的重量残留率]

[0104] 将膜厚度为 $10\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜切割成约 6mm^2 的尺寸以制备试样。通过堆叠多个切割试样将样品重量调节至4mg,使用TA Instruments制造的热重量仪(Q 5000IR),将样品在氮气流中热处理,利用程序在200°C保持30分钟,以100°C/分钟的加热速率从200°C升至430

℃并保持1小时。将温度达到430℃时的重量作为100%，测定1小时后的重量残留率。

[0105] [线性热膨胀系数 (CTE)]

[0106] 将膜厚度为10μm的聚酰亚胺膜切割成宽度为4mm的条带以制备试样。使用TMA/SS 6100(由SII Nanotechnology Co.,Ltd制造)以20℃/分钟的加热速率将试样加热至500℃,卡盘距离为15mm,拉伸载荷为2g。根据所得TMA曲线,获得从100℃至预定温度(350℃至430℃)的线性热膨胀系数。

[0107] [膜厚度方向上的相位差(Rth)]

[0108] 使用膜厚度为10μm且尺寸为5cm²的聚酰亚胺膜作为试样,并使用由Oji Scientific Instruments Co.,Ltd制造的相位差测量装置(KOBRA-WR),以40°的入射角测量膜相位差。根据所得相位差,确定厚度为10μm的膜的厚度方向的相位差。

[0109] 以下实施例中使用的起始材料的缩写、纯度等如下。

[0110] [二胺组分]

[0111] DABAN:4,4'-二氨基苯甲酰苯胺[纯度:99.90%(GC分析)]

[0112] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺[纯度:99.83%(GC分析)]

[0113] 4,4'-ODA:4,4'-二氨基二苯醚[纯度:99.9%(GC分析)]

[0114] BAPB:4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯

[0115] PPD:对苯二胺[纯度:99.9%(GC分析)]

[0116] [四羧酸组分]

[0117] TNDA:十四氢-1H,3H-4,12:5,11:6,10-三桥亚甲基蒽[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,7,9-四酮

[0118] EMDAxx:(3aR,4R,5S,5aS,8aR,9R,10S,10aS)-十氢-1H,3H-4,10-桥亚乙基-5,9-桥亚甲基萘并[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,6,8-四酮

[0119] PMDA-HS:1R,2S,4S,5R-环己烷四甲酸二酐[纯度:99.9%(GC分析)]

[0120] 6FDA:4,4'-(2,2-六氟异丙烯)二邻苯二甲酸二酐[纯度:99.77%(H-NMR分析)]

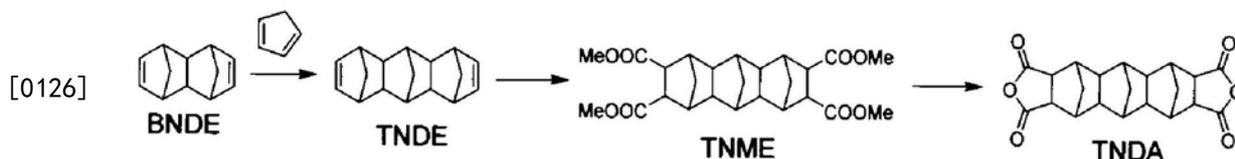
[0121] s-BPDA:3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐[纯度:99.9%(H-NMR分析)]

[0122] [溶剂]

[0123] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0124] DMAc:N,N-二甲基乙酰胺

[0125] 合成例1(TNDA的合成)



[0127] 通过降冰片二烯和二环戊二烯的Diels-Alder反应合成1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二桥亚甲基萘(BNDE),参照Macromolecules,1994,27,1117中所述方法。

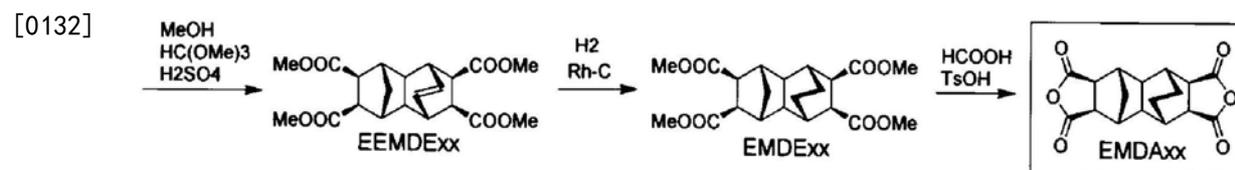
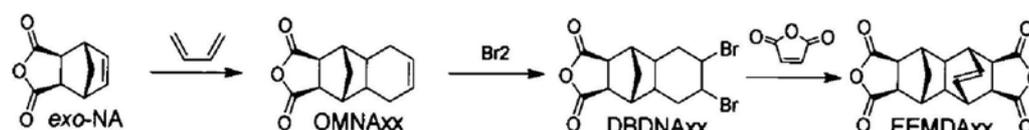
[0128] 向200mL高压釜中加入120g(755.75mmol)BNDE和10g(75.86mmol)二环戊二烯。在用氮气置换体系内部后,反应在180℃至185℃进行8小时。反应完成后,得到127.5g浅棕色液体。减压蒸馏在温度为87℃、塔顶温度为73℃、真空度为1.5kPa至0.5kPa的条件下进行,除去含有BNDE的馏分。将41.2g甲苯加入到29.3g残余物中,并将温度升至56℃以完全溶解

残余物。接下来,在相同温度下加入297g甲醇,然后冷却至50℃。结果是得到两相体系,其中白色悬浮液作为上层,黄色油作为下层。取上层白色悬浮液,减压浓缩,得到24.03g的1,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-十氢-1,4:5,8:9,10-三桥亚甲基蒎(TNDE)(通过GC分析测定纯度为94.8pa%,收率为14.2%)。

[0129] 向1L容量的反应容器中加入299g甲醇、50g氯仿、200g(1.48mol)氯化铜(II)和351mg(1.98mmol)氯化钡并搅拌。在用一氧化碳替换体系中的气氛后,在6.5小时内滴加溶解在92g氯仿中的22g(93.9mmol)TNDE溶液,并使其反应20小时。在将体系中的气氛从一氧化碳改变为氩气后,从反应混合物中蒸馏出溶剂,并加入506g氯仿。相同的操作进一步重复两次。然后,通过从棕绿色悬浮液中过滤移除不溶物。将所得溶液用269g饱和碳酸氢钠水溶液洗涤三次,再用269g纯水洗涤三次。然后,加入2.2g无水硫酸镁和2.2g活性炭,并搅拌。然后,将所得溶液过滤并减压浓缩,得到46.63g棕色固体。随后,通过重结晶(溶剂比;甲苯:庚烷=1:1.6)纯化,并通过硅胶色谱法(展开溶剂;己烷:乙酸乙酯:氯仿=10:1:1)纯化,得到18.39g作为白色固体的十四氢-1,4:5,8:9,10-三桥亚甲基蒎-2,3,6,7-四甲酸四甲酯(TNME)(通过HPLC分析测定纯度为97pa%,收率为41.3%)。

[0130] 向200mL容量的反应容器中加入18g(37.9mmol)TNME、53.7g甲酸和146.6mg(0.77mmol)对甲苯磺酸一水合物,并在98℃至103℃反应13小时。反应完成后,将反应溶液减压浓缩,并向浓缩物中加入54g甲苯。重复该操作6次,几乎完全蒸馏出甲酸。过滤所得悬浮液,用36g甲苯洗涤所得固体,在80℃真空干燥,得到13.28g灰色固体。此后,用乙酸酐重结晶并用N,N'-二甲基乙酰胺重结晶,得到9.87g作为白色固体的十四氢-1H,3H-4,12:5,11:6,10-三桥亚甲基蒎[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,7,9-四酮(TNDA)(通过¹H-NMR分析纯度为97.4%,收率为68.6%)。

[0131] 合成例2(EMDAxx的合成)



[0133] 向3L高压釜中加入600g(3.66mol)顺式-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐(exo-NA)和300mg 2,6-二丁基羟基甲苯。在用氮气置换体系内部后,在-25℃的内部温度下加入319g(5.91mol)1,3-丁二烯,并在140℃至166℃的反应温度搅拌该混合物35小时,得到866.2g白色固体(58%收率)。随后,将所得白色固体866.2g从甲苯中重结晶,得到359g作为白色晶体的(3aR,4R,9S,9aS)-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-4,9-桥亚甲基萘并[2,3-c]呋喃-1,3-二酮(OMNAxx)(通过¹H-NMR分析纯度100%,收率为45%)。

[0134] OMNAxx的物理性质值如下。

[0135] ¹H-NMR(CDCl₃, σ(ppm)); 1.19(d, J=12Hz, 1H), 1.52-1.63(m, 2H), 1.73-1.82(m, 2H), 1.89(d, J=12Hz, 1H), 2.27-2.40(m, 2H), 2.56(t, J=1.2Hz, 2H), 2.98(d, J=1.2Hz, 2H), 5.80-5.92(m, 2H)

[0136] CI-MS (m/z) ; 219 (M+1)

[0137] 向3L容量的反应容器中加入120g (550mmol) OMNA_{xx}和2.2L二氯甲烷。在冷却至-65℃至-60℃的同时,在2小时内滴加含有溶解在200mL二氯甲烷中的105.4g (660mmol) 溴的溶液,并使其反应1小时。该操作进行两次。收集两种反应溶液并用蒸发器浓缩,得到浅棕色固体。在所得浅棕色固体中加入1.5L庚烷,并进行过滤。随后,将收集的固体用500mL庚烷洗涤,然后真空干燥,得到作为白色固体的(3aR,4R,9S,9aS)-6,7-二溴十氢-4,9-桥亚甲基萘并[2,3-c]呋喃-1,3-二酮(DBDNA_{xx}) (通过¹H-NMR分析纯度为100%,收率为75%)。此外,将滤液减压浓缩,用500mL庚烷洗涤,然后真空干燥,得到78.1g作为白色固体的DBDNA_{xx} (通过¹H-NMR分析纯度为100%,收率为19%)。

[0138] DBDNA_{xx}的物理性能如下。

[0139] ¹H-NMR (CDCl₃, σ (ppm)) ; 1.28 (d, J=12Hz, 1H) , 1.62 (q, J=12Hz, 1H) , 1.84-2.24 (m, 5H) , 2.59 (s, 2H) , 3.03 (dd, J=7.3Hz, J=23Hz, 2H) , 4.32 (ddd, J=3.3Hz, J=5.5Hz, J=12Hz, 1H) , 4.73 (dd, J=3.0Hz, J=7.0Hz, 1H)

[0140] CI-MS (m/z) ; 379 (M+1)

[0141] 向2L容量的反应容器中加入259g (2.64mol) 马来酸酐和200g (529mmol) DBDNA_{xx},并在190℃的反应温度下反应2小时。反应完成后,将混合物冷却至100℃,并加入900mL甲苯。将混合物冷却至室温附近,过滤沉淀的固体。将得到的固体用900mL甲苯洗涤,在60℃减压干燥3小时,得到140.2g作为浅棕色固体的(3aR,4R,5S,5aS,8aR,9R,10S,10aS)-3a,4,4a,5,5a,8a,9,9a,10,10a-十氢-1H,3H-4,10-桥亚乙基-5,9-桥亚甲基萘并[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,6,8-四酮(EEMDA_{xx}) (通过¹H-NMR分析纯度为97.2%,收率为82%)。

[0142] 此外,对180g (476mmol) DBDNA_{xx}进行相同的操作,得到139.2g作为浅棕色固体的EEMDA_{xx} (通过¹H-NMR分析纯为98.9%,收率为92%)。

[0143] EEMDA_{xx}的物理性能值如下。

[0144] ¹H-NMR (CDCl₃, σ (ppm)) ; 0.59 (d, J=12Hz, 1H) , 2.01 (s, 2H) , 2.12 (d, J=12Hz, 1H) , 2.55 (s, 2H) , 2.98 (d, J=1.4Hz, 2H) , 3.20-3.30 (m, 4H) , 6.20 (dd, J=3.1Hz, J=4.4Hz, 2H)

[0145] CI-MS (m/z) ; 314 (M+1)

[0146] 向20L容量的反应容器中加入254.9g (794.8mmol) EEMDA_{xx},10L甲醇,533g原甲酸三甲酯和63g浓硫酸,并将混合物在61℃至67℃搅拌79小时。反应完成后,将反应溶液减压浓缩,得到513g灰色固体。将所得固体溶解在3256g氯仿中,滴加到1700g 7重量%的碳酸氢钠水溶液中。向分离的有机层中加入31.6g无水硫酸镁和26.8g活性炭,并在室温下搅拌1小时,然后过滤。滤液用322g氯仿洗涤,减压浓缩,得到325g灰色固体。随后,将所得灰色固体用甲醇重结晶,得到294.9g作为白色固体的四甲基(1R,4S,5R,6R,7S,8S,10S,11R)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-1,4-乙醇-5,8-亚甲基萘-6,7,10,11-四羧酸酯(EEMDE_{xx}) (通过GC分析纯度为100%,收率为91%)。

[0147] EEMDE_{xx}的物理性能值如下。

[0148] ¹H-NMR (CDCl₃, σ (ppm)) ; 1.55 (d, J=11Hz, 1H) , 1.61 (s, 2H) , 2.29 (d, J=11Hz, 1H) , 2.43 (s, 2H) , 2.62 (d, J=1.9Hz, 2H) , 2.97 (s, 2H) , 3.03 (s, 2H) , 3.58 (s, 6H) , 3.60 (s, 6H) , 6.23 (dd, J=3.2Hz, J=4.6Hz, 2H)

[0149] CI-MS (m/z) ; 407 (M+1)

[0150] 向3L高压釜中加入98.2g (242mmol) EEMDE_{xx}和1720g甲醇,并加入49.1g 10%铑-碳催化剂(由N.E.CHEMCAT Corporation制造的50%含水量产物)。在用氢气置换体系内部后,将氢气加压至0.9MPa,并在80°C的内部温度下进行反应4小时。反应完成后,使用3235g N,N'-二甲基甲酰胺溶解沉淀的固体,以取出反应产物。用硅藻土过滤除去催化剂。在97.3g (239mmol) EEMDE_{xx}上进行该操作两次。然后,合并所有滤液并减压浓缩,得到289.1g灰色固体。随后,将所得灰色固体从700g氯仿和4373g庚烷中重结晶,得到283.0g作为浅灰色固体的(1R,2R,3S,4S,5R,6R,7S,8S)-十氢-1,4-桥亚乙基-5,8-桥亚甲基萘-2,3,6,7-四甲酸甲酯(EMDE_{xx}) (通过GC分析测定纯度为99.9%,收率为96%)。

[0151] EMDE_{xx}的物理性能值如下。

[0152] ¹H-NMR (CDCl₃, σ (ppm)) ; 1.52 (d, J=9.0Hz, 2H), 1.58 (s, 2H), 1.76 (d, J=9.0Hz, 2H), 1.95-2.10 (m, 4H), 2.52 (s, 2H), 2.71 (d, J=1.6Hz, 2H), 2.84 (s, 2H), 3.63 (s, 6H), 3.64 (s, 6H)

[0153] CI-MS (m/z) ; 409 (M+1)

[0154] 向3L容量的反应容器中加入282.0g (689.7mmol) EMDE_{xx}、1410g甲酸和3.28g (17mmol) 对甲苯磺酸一水合物,并在95°C至97°C的温度下反应19个小时。反应完成后,将反应溶液减压浓缩,并向浓缩物中加入700mL甲苯。重复该操作6次,几乎完全蒸馏出甲酸。过滤所得悬浮液,用490mL甲苯洗涤所得固体,在80°C真空干燥,得到219.6g灰色固体。然后,用乙酸酐重结晶,用N,N'-二甲基甲酰胺重结晶,得到175.9g作为白色固体的(3aR,4R,5S,5aS,8aR,9R,10S,10aS)-十氢-1H,3H-4,10-桥亚乙基-5,9-桥亚甲基萘并[2,3-c:6,7-c']二呋喃-1,3,6,8-四酮(EMDA_{xx}) (通过¹H-NMR分析纯度为99.4%,收率为96%)。

[0155] 此外,使用150g所得EMDA_{xx},在250°C~290°C/5Pa的升华条件下进行纯化,得到146g作为白色固体的EMDA_{xx} (通过¹H-NMR分析纯度为100%,回收率97.6%)。

[0156] EMDA_{xx}的物理性能值如下。

[0157] ¹H-NMR (DMSO-d₆, σ (ppm)) ; 0.98 (d, J=13Hz, 1H), 1.15 (d, J=9.4Hz, 2H), 1.57 (d, J=9.4Hz, 2H), 1.81 (s, 2H), 1.91 (d, J=13Hz, 1H), 2.17 (s, 2H), 2.63 (s, 2H), 3.04 (s, 2H), 3.19 (s, 2H)

[0158] CI-MS (m/z) ; 317 (M+1)

[0159] [实施例1]

[0160] 向装有氮气的反应容器中加入0.787g (3.46mmol) DABAN和0.319g (0.87mmol) BAPB,加入9.620g NMP,使加入的单体总量(二胺组分和羧酸组分总量)为22质量%,并将混合物在室温下搅拌1小时。向该溶液中逐渐加入1.607g (4.36mmol) TNDA。将混合物在室温下搅拌48小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0161] 将用PTFE膜过滤器过滤的聚酰亚胺前体溶液涂布在玻璃基板上,随后在玻璃基板上在氮气中(氧浓度:200ppm以下)从室温加热至430°C,进行热酰亚胺化,得到无色且透明的聚酰亚胺膜/玻璃层压体。接下来,将所得聚酰亚胺膜/玻璃层压体浸入水中以剥离膜,并干燥膜以获得膜厚度为10μm的聚酰亚胺膜。

[0162] 表1显示了测量聚酰亚胺膜性能的结果。

[0163] [实施例2]

[0164] 向装有氮气的反应容器中加入0.761g (3.35mmol) DABAN和0.529g (1.44mmol)

BAPB,加入8.409g NMP,使加入的单体总量(二胺组分和羧酸组分总量)为25质量%,并将混合物在室温下搅拌1小时。向该溶液中逐渐加入1.513g (4.78mmol) EMDAxx。将混合物在室温下搅拌48小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0165] 将用PTFE膜过滤器过滤的聚酰亚胺前体溶液涂布在玻璃基板上,随后在玻璃基板上在氮气氛中(氧浓度:200ppm以下)从室温加热至430℃,进行热酰亚胺化,得到无色且透明的聚酰亚胺膜/玻璃层压体。接下来,将所得聚酰亚胺膜/玻璃层压体浸入水中以剥离膜,并干燥膜以获得膜厚度为10μm的聚酰亚胺膜。

[0166] 表1显示了测量聚酰亚胺膜性能的结果。

[0167] [比较例1]

[0168] 向装有氮气的反应容器中加入8.000g (39.95mmol) 4,4'-ODA,加入60.117g DMAc,使加入的单体总量(二胺组分和羧酸组分总量)为22质量%,并将该混合物在室温下搅拌1小时。向该溶液中逐渐加入8.956g (39.95mmol) 的PMDA-HS。将混合物在室温下搅拌48小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0169] 将用PTFE膜过滤器过滤的聚酰亚胺前体溶液涂布在玻璃基板上,随后在玻璃基板上在氮气氛中(氧浓度:200ppm以下)从室温加热至400℃,进行热酰亚胺化,得到无色且透明的聚酰亚胺膜/玻璃层压体。接下来,将所得聚酰亚胺膜/玻璃层压体浸入水中以剥离膜,并干燥膜以获得膜厚度为10μm的聚酰亚胺膜。

[0170] 表1显示了测量聚酰亚胺膜性能的结果。

[0171] [比较例2]

[0172] 向装有氮气的反应容器中加入2.00g (6.25mmol) TFMB,加入16.904g DMAc,使加入的单体总量(二胺组分和羧酸组分总量)为21质量%,并将混合物在室温下搅拌1小时。向该溶液中逐渐加入1.942g (4.37mmol) 6FDA和0.551g (1.87mmol) s-BPDA。将混合物在室温下搅拌48小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0173] 将用PTFE膜过滤器过滤的聚酰亚胺前体溶液涂布在玻璃基板上,随后在玻璃基板上在氮气氛中(氧浓度:200ppm以下)从室温加热至400℃,进行热酰亚胺化,得到无色且透明的聚酰亚胺膜/玻璃层压体。接下来,将所得聚酰亚胺膜/玻璃层压体浸入水中以剥离膜,并干燥膜以获得膜厚度为10μm的聚酰亚胺膜。

[0174] 表1显示了测量聚酰亚胺膜性能的结果。

[0175] [比较例3]

[0176] 向装有氮气的反应容器中加入26.88g (0.249mol) PPD,加入400g NMP,使加入的单体总量(二胺组分和羧酸组分总量)为20质量%,并将混合物在室温下搅拌1小时。向该溶液中逐渐加入73.13g (0.249mol) s-BPDA。将混合物在室温下搅拌48小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0177] 将用PTFE膜过滤器过滤的聚酰亚胺前体溶液涂布在玻璃基板上,随后在玻璃基板上在氮气氛在(氧浓度:200ppm以下)从室温加热至450℃,进行热酰亚胺化,得到无色且透明的聚酰亚胺膜/玻璃层压体。接下来,将所得聚酰亚胺膜/玻璃层压体浸入水中以剥离膜,并干燥膜以获得膜厚度为10μm的聚酰亚胺膜。

[0178] 表1显示了测量聚酰亚胺膜性能的结果。

[0179] 表1

		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3
酸二酐	TNDA	10				
	EMDA _{xx}		10			
	PMDA-HS			10		
	6FDA				7	
	s-BPDA				3	10
二胺	DABAN	8	7			
	TFMB				10	
	4,4'-ODA			10		
	BAPB	2	3			
	PPD					10
膜性质						
YI		3.9	4.6	2.2	3.4	20.2
400nm 处的透光率 (%)		78.1	75.7	84.5	76.5	0.3
308nm 处的透光率 (%)		0.0218	0.043	52	0.002	0
总透光率 (%)		86	85	89	88	76
雾度 (%)		0.9	1.2	0.3	0.2	0.4
400°C 保持 4h 后的重量残留率 (%)		99.36	99.36	97.55	99.74	-
430°C 保持 1h 后的重量残留率 (%)		99.37	99.19	92.51	99.64	> 99.0
CTE (ppm/K)(100°C-350°C)		40	21	238	58	5
CTE (ppm/K)(100°C-360°C)		40	22	357	90	-
CTE (ppm/K)(100°C-370°C)		41	22	502	118	-
CTE (ppm/K)(100°C-380°C)		41	22	-	138	-
CTE (ppm/K)(100°C-390°C)		42	23	-	-	-
CTE (ppm/K)(100°C-400°C)		43	23	1176	171	8
CTE (ppm/K)(100°C-410°C)		45	25	-	-	10
CTE (ppm/K)(100°C-420°C)		50	27	-	-	12
CTE (ppm/K)(100°C-430°C)		64	36	-	-	14
Rth (nm)		129	800	7	98	2302

[0181] CTE:线性热膨胀系数

[0182] Comp-Ex:比较例

[0183] 工业应用

[0184] 根据本发明,提供了一种聚酰亚胺膜,其可适用于各种应用,例如显示器、触摸板或太阳能电池用基板。

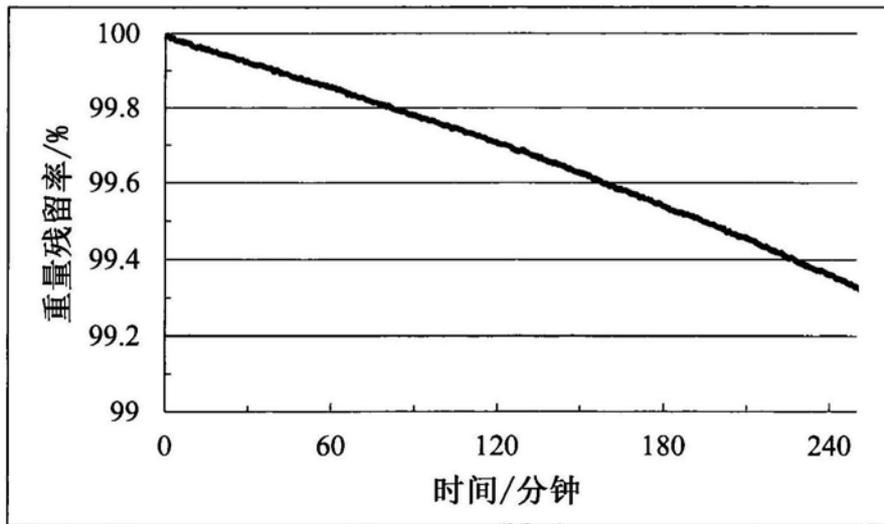


图1