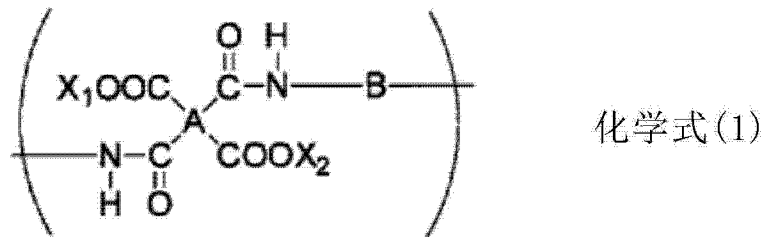




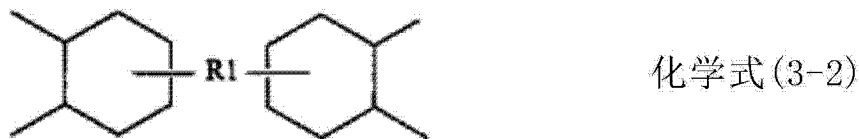
1. 一种聚酰亚胺前体,其特征在于,该聚酰亚胺前体包含由下述化学式(1)表示的重复单元,



其中,在化学式(1)中,A代表在化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的四价基团,B代表在化学结构中具有至少一个酰胺键和芳香族环的二价基团;

$X_1$ 、 $X_2$ 各自独立地代表氢、碳原子数为1~6的烷基或者碳原子数为3~9的烷基甲硅烷基。

2. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,A为由下述化学式(3-1)~(3-4)组成的组中选出的一种以上,



其中,在化学式(3-2)中,R1代表直接连接键、 $CH_2$ 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 $SO_2$ 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、氧原子或硫原子;



在化学式(3-3)中,R2代表 $CH_2$ 基、 $CH_2CH_2$ 基、氧原子或硫原子;



在化学式(3-4)中,R3和R4各自独立地代表 $CH_2$ 基、 $CH_2CH_2$ 基、氧原子或硫原子。

3. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,B为由下述化学式(4-1)~(4-3)组成的组中选出的一种以上,

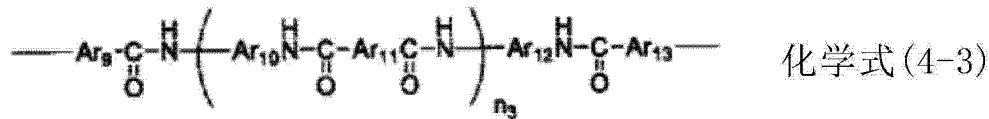


其中,在化学式(4-1)中, $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 和 $Ar_3$ 各自独立地代表具有碳原子数为6~18的芳

芳香族环的二价基团,  $n_1$  为 0 ~ 5 的整数;



在化学式(4-2)中,  $\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 和  $\text{Ar}_8$ 各自独立地代表具有碳原子数为 6 ~ 18 的芳香族环的二价基团,  $n_2$  为 0 ~ 5 的整数;



在化学式(4-3)中,  $\text{Ar}_9$ 、 $\text{Ar}_{10}$ 、 $\text{Ar}_{11}$ 、 $\text{Ar}_{12}$ 和  $\text{Ar}_{13}$ 各自独立地代表具有碳原子数为 6 ~ 18 的芳香族环的二价基团,  $n_3$  为 0 ~ 5 的整数。

4. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺前体, 其特征在于, 该聚酰亚胺前体是由四羧酸组分和二胺组分得到的, 在整个 100 摩尔%所述四羧酸组分中, 含有 70 摩尔%以上用于形成由化学式(1)所示的重复单元的四羧酸组分、30 摩尔%以下其它四羧酸组分; 在整个 100 摩尔%所述二胺组分中, 含有 70 摩尔%以上用于形成由化学式(1)所示的重复单元的二胺组分、30 摩尔%以下其它二胺组分。

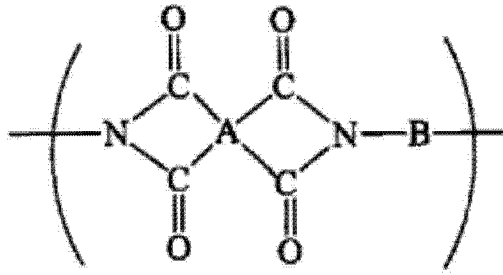
5. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺前体, 其特征在于, 该聚酰亚胺前体是由纯度为 99%以上的四羧酸组分和纯度为 99%以上的二胺组分得到的, 所述四羧酸组分中, 在含有多种立体异构体的情况下, 所述纯度为不将这些立体异构体进行区分而视为同一成分时的纯度。

6. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺前体, 其特征在于, 该聚酰亚胺前体是由透光率为 70%以上的四羧酸组分和透光率为 30%以上的二胺组分得到的, 其中, 所述四羧酸组分的透光率表示将上述四羧酸组分以 10 质量%的浓度溶解在 2N 氢氧化钠溶液中而得到的溶液在 400nm 波长、1cm 光程长度的条件下的透过率, 所述二胺组分的透光率表示将上述二胺组分以 8 质量%的浓度溶解在甲醇、水、N,N-二甲基乙酰胺、乙酸或它们的盐酸溶液中而得到的溶液在 400nm 波长、1cm 光程长度的条件下的透过率。

7. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺前体, 其特征在于, 将该聚酰亚胺前体以 10 质量%的浓度溶解在选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砷和水的溶剂中, 所得到的溶液在 400nm 波长、1cm 光程长度的条件下的透光率为 40%以上。

8. 一种聚酰亚胺前体溶液组合物, 其是权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的聚酰亚胺前体溶解在溶剂中而得到的聚酰亚胺前体溶液组合物, 其特征在于, 所述溶剂在 400nm 波长、1cm 光程长度的条件下的透光率为 89%以上。

9. 一种聚酰亚胺, 其特征在于, 该聚酰亚胺包含由下述化学式(5)表示的重复单元,



化学式(5)

其中,在化学式(5)中,A代表在化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的四价基团,B代表在化学结构中具有至少一个酰胺键和芳香族环的二价基团。

10. 一种显示器用、触控板用或太阳能电池用的基板,其特征在于,该基板是由使用了权利要求8所述的聚酰亚胺前体溶液组合物而得到的聚酰亚胺形成的。

11. 一种显示器用、触控板用或太阳能电池用的基板,其特征在于,该基板是由权利要求9所述的聚酰亚胺形成的。

## 聚酰亚胺前体和聚酰亚胺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性,进一步兼具极低的线膨胀系数和优异的耐溶剂性的聚酰亚胺及其前体。此外,本发明还涉及一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性,进一步兼具极低的线膨胀系数和优异的耐溶剂性、阻燃性的聚酰亚胺及其前体。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着先进信息化社会的到来,已经开发出了光通信领域的光纤和光波导等、以及显示装置领域中的液晶取向膜和滤色片用保护膜等光学材料。特别是在显示装置领域中,作为玻璃基板的替代品,正在对轻量且柔性优异的塑料基板进行研究,并且已积极开发出可弯曲或卷起的显示器。因此,正在寻求一种能够用于各种用途的性能更高的光学材料。

[0003] 因分子内的共轭或电荷转移复合物的形成,芳香族聚酰亚胺实质上着色成黄褐色。因此,作为抑制着色的手段,提出了下述方法:例如通过向分子内导入氟原子、向主链赋予挠曲性、导入大基团作为侧链等,由此来抑制分子内的共轭和电荷转移复合物的形成,从而使其呈现透明性。另外,还提出了通过使用原则上不会形成电荷转移复合物的半脂环式或全脂环式聚酰亚胺从而使其呈现透明性的方法。

[0004] 专利文献 1 中公开了下述内容:为了得到薄、轻且难以破裂的有源矩阵显示装置,在四羧酸组分残基为脂肪族基团的透明的聚酰亚胺膜的基板上,使用常规的成膜工艺来形成薄膜晶体管,从而得到薄膜晶体管基板。此处,具体所使用的聚酰亚胺是由作为四羧酸组分的 1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐和作为二胺组分的 4,4'-二氨基二苯基醚制备而成。

[0005] 专利文献 2 中公开了一种通过使用特定的干燥工序的溶液流延法来得到由聚酰亚胺构成的无色透明树脂膜的制造方法,该无色透明树脂膜无色透明性、耐热性和平坦性十分优异,可用于液晶显示元件、有机 EL 显示元件的透明基板或薄膜晶体管基板、柔性配线基板等。此处所使用的聚酰亚胺是由作为四羧酸组分的 1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐和作为二胺组分的  $\alpha, \alpha'$ -双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯和 4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯制备而成的物质等。

[0006] 在专利文献 3、4 中记载有一种可溶于有机溶剂的聚酰亚胺,其中该有机溶剂使用二环己基四羧酸作为四羧酸组分,并且使用二氨基二苯基醚、二氨基二苯基甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]砜、双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]醚、间苯二胺作为二胺组分。

[0007] 对于这种使用脂环式四羧酸二酐作为四羧酸组分、使用芳香族二胺作为二胺组分的半脂环式聚酰亚胺而言,其兼具透明性、抗弯曲性、高耐热性。但是,通常这种半脂环式聚酰亚胺的线膨胀系数大、为 50ppm/K 以上,因此与金属等导体的线膨胀系数的差较大,在形成电路基板时有时会产生翘曲增大等不良情况,特别是不易于进行显示器用途等的微细电

路形成工艺。

[0008] 进一步,这种半脂环式聚酰亚胺存在耐溶剂性不充分的倾向,在电路形成工艺中有可能产生不良情况。另外,有时在阻燃性方面较差,电子设备的安全性会降低。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1:日本特开 2003-168800 号公报

[0012] 专利文献 2:国际公开第 2008/146637 号

[0013] 专利文献 3:日本特开 2002-69179 号公报

[0014] 专利文献 4:日本特开 2002-146021 号公报

## 发明内容

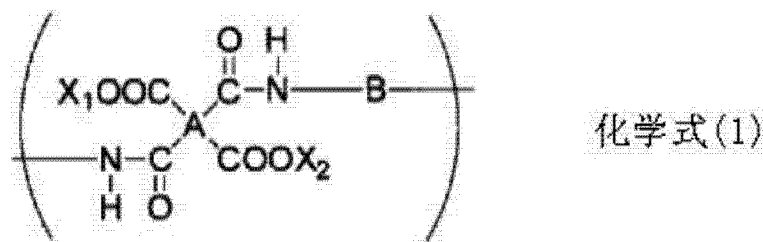
[0015] 本发明是鉴于上述状况而完成的,其目的在于,针对使用脂环式四羧酸二酐作为四羧酸组分、使用芳香族二胺作为二胺组分的半脂环式聚酰亚胺,改善其线膨胀系数和耐溶剂性。另外,其目的还在于,针对使用脂肪族系四羧酸二酐作为四羧酸组分的聚酰亚胺,改善其线膨胀系数、耐溶剂性和阻燃性。

[0016] 即,本发明的目的在于提供一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性,进一步兼具极低的线膨胀系数和优异的耐溶剂性的聚酰亚胺及其前体。另外,本发明的目的还在于提供一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性,进一步兼具极低的线膨胀系数和优异的耐溶剂性、阻燃性的聚酰亚胺及其前体。

[0017] 本发明涉及以下各个方面。

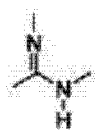
[0018] 1、一种聚酰亚胺前体,其特征在于,该聚酰亚胺前体包含由下述化学式(1)表示的重复单元。

[0019]



[0020] (在化学式(1)中,A代表在化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的四价基团,B代表在化学结构中具有至少一个酰胺键和芳香族环的二价基团;或者,A代表脂肪族的四价基团,B代表在化学结构中具有至少一个下述化学式(2)的化学结构的二价基团。

[0021]



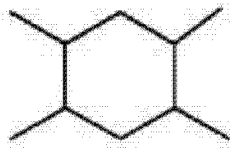
化学式(2)

[0022]  $X_1$ 、 $X_2$ 各自独立地代表氢、碳原子数为1~6的烷基或者碳原子数为3~9的烷基甲硅烷基。)

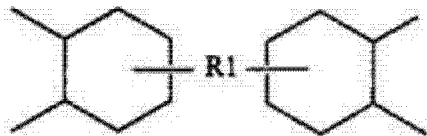
[0023] 2、根据上述1所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,A为由下述化学式(3-1)~

(3-4) 组成的组中选出的一种以上。

[0024]



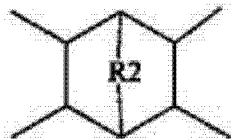
化学式(3-1)



化学式(3-2)

[0025] (在化学式(3-2)中, R1 代表直接连接键、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、SO<sub>2</sub>基、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、氧原子或硫原子。)

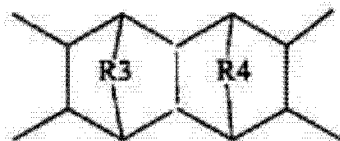
[0026]



化学式(3-3)

[0027] (在化学式(3-3)中, R2 代表 CH<sub>2</sub>基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>基、氧原子或硫原子。)

[0028]

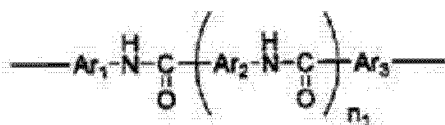


化学式(3-4)

[0029] (在化学式(3-4)中, R3 和 R4 各自独立地代表 CH<sub>2</sub>基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>基、氧原子或硫原子。)

[0030] 3、根据上述 1 或 2 所述的聚酰亚胺前体,其特征在于, B 为由下述化学式(4-1) ~ (4-4) 组成的组中选出的一种以上,

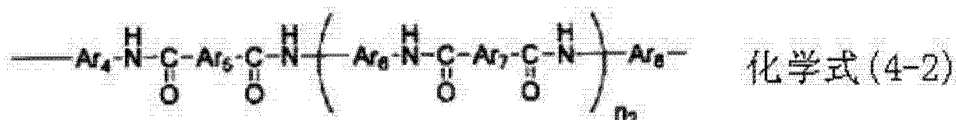
[0031]



化学式(4-1)

[0032] (在化学式(4-1)中, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>和 Ar<sub>3</sub>各自独立地代表具有碳原子数为 6 ~ 18 的芳香族环的二价基团, n<sub>1</sub> 为 0 ~ 5 的整数。)

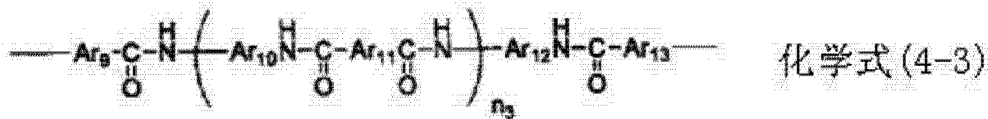
[0033]



化学式(4-2)

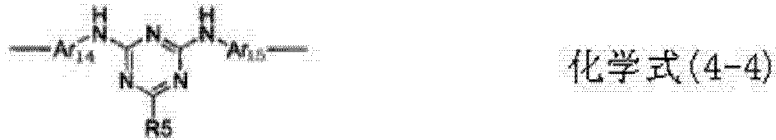
[0034] (在化学式(4-2)中, Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>和 Ar<sub>8</sub>各自独立地代表具有碳原子数为 6 ~ 18 的芳香族环的二价基团, n<sub>2</sub> 为 0 ~ 5 的整数。)

[0035]



[0036] (在化学式(4-3)中, Ar<sub>9</sub>、Ar<sub>10</sub>、Ar<sub>11</sub>、Ar<sub>12</sub>和 Ar<sub>13</sub>各自独立地代表具有碳原子数为6~18的芳香族环的二价基团, n<sub>3</sub>为0~5的整数。)

[0037]



[0038] (在化学式(4-4)中, Ar<sub>14</sub>和 Ar<sub>15</sub>各自独立地代表碳原子数为6~18的二价芳香族基团, R<sub>5</sub>代表氢原子或一价有机基团。)

[0039] 4、根据上述1~3中任一项所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,该聚酰亚胺前体是由四羧酸组分和二胺组分得到的,在整个100摩尔%四羧酸组分中,含有70摩尔%以上用于形成由化学式(1)所示的重复单元的四羧酸组分、30摩尔%以下其它四羧酸组分;在整个100摩尔%二胺组分中,含有70摩尔%以上用于形成由化学式(1)所示的重复单元的二胺组分、30摩尔%以下其它二胺组分。

[0040] 5、根据上述4所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,在所述二胺组分中除了用于形成由化学式(1)所示的重复单元的二胺组分之外,还含有30摩尔%以下的对苯二胺、联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺或反式-环己烷二胺中的任意一种以上。

[0041] 6、根据上述1~5中任一项所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,聚酰亚胺前体的对数粘度(温度:30℃、浓度:0.5g/dL、溶剂:N,N-二甲基乙酰胺)为0.2dL/g以上。

[0042] 7、根据上述1~6中任一项所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,该聚酰亚胺前体是由纯度(在含有多种立体异构体的情况下,所述纯度为不将这些立体异构体进行区分而视为同一成分时的纯度)为99%以上的四羧酸组分和纯度为99%以上的二胺组分得到的。

[0043] 8、根据上述1~7中任一项所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,该聚酰亚胺前体是由透光率为70%以上的四羧酸组分(其中,所述四羧酸组分的透光率表示将上述四羧酸组分以10质量%的浓度溶解在2N氢氧化钠溶液中而得到的溶液在400nm波长、1cm光程长度的条件下的透过率)和透光率为30%以上的二胺组分(其中,所述二胺组分的透光率表示将上述二胺组分以8质量%的浓度溶解在甲醇、水、N,N-二甲基乙酰胺、乙酸或它们的盐酸溶液中而得到的溶液在400nm波长、1cm光程长度的条件下的透过率)得到的。

[0044] 9、根据上述1~8中任一项所述的聚酰亚胺前体,其特征在于,将该聚酰亚胺前体以10质量%的浓度溶解在选自N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砷和水的溶剂中,所得到的溶液在400nm波长、1cm光程长度的条件下的透光率为40%以上。

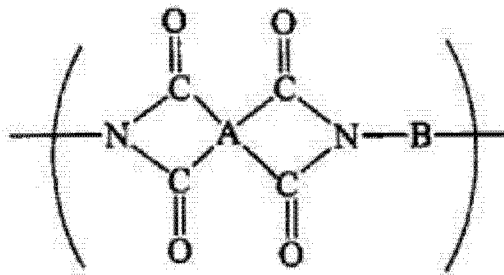
[0045] 10、一种聚酰亚胺前体溶液组合物,其是上述1~9中任一项所述的聚酰亚胺前体溶解在溶剂中而得到的聚酰亚胺前体溶液组合物,其特征在于,所述溶剂在400nm波长、1cm光程长度的条件下的透光率为89%以上。

[0046] 11、一种聚酰亚胺,其特征在于,该聚酰亚胺包含由下述化学式(5)表示的重复单



元。

[0047]



化学式(5)

[0048] (在化学式(5)中,A代表在化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的四价基团,B代表在化学结构中具有至少一个酰胺键和芳香族环的二价基团;或者,A代表脂肪族的四价基团,B代表在化学结构中具有至少一个所述化学式(2)的化学结构的二价基团。)

[0049] 12、根据上述11所述的聚酰亚胺,其特征在于,厚度为10 μm的膜的全光线透过率(波长380nm~780nm的平均透光率)为70%以上、优选为80%以上、更优选为85%以上。

[0050] 13、根据上述11或12所述的聚酰亚胺,其特征在于,厚度为10 μm的膜在波长400nm的透光率为50%以上、优选为60%以上、更优选为70%以上、特别优选为75%以上。

[0051] 14、根据上述11~13中任一项所述的聚酰亚胺,其特征在于,在50℃~200℃,厚度为10 μm的膜的平均线膨胀系数为50ppm/K以下、优选为45ppm/K以下、更优选为40ppm/K以下、特别优选为20ppm/K以下。

[0052] 15、根据上述11~14所述的聚酰亚胺,其特征在于,所述化学式(5)中的A代表脂肪族的四价基团,B代表在化学结构中具有至少一个所述化学式(2)的化学结构的二价基团,并且该聚酰亚胺的氧指数(体积分率)为22%以上。

[0053] 16、一种聚酰亚胺,其是由脂肪族四羧酸组分和二胺组分反应而得到的聚酰亚胺,其特征在于,该聚酰亚胺的氧指数(体积分率)为22%以上。

[0054] 17、一种显示器用、触控板用或太阳能电池用的基板,其特征在于,该基板是由使用了上述10所述的聚酰亚胺前体溶液组合物而得到的聚酰亚胺、或上述11~16中任一项所述的聚酰亚胺而形成的。

[0055] 发明的效果

[0056] 根据本发明,可以提供一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性,进一步兼具极低的线膨胀系数和优异的耐溶剂性的聚酰亚胺及其前体。由本发明的聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺和本发明的聚酰亚胺,透明性高、且线膨胀系数低,能够容易形成微细电路,并且还具有耐溶剂性,因此适合于形成显示器用途等的基板。另外,本发明的聚酰亚胺还可以适用于形成触控板用基板和太阳能电池用基板。

[0057] 另外,根据本发明,可以提供一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性,进一步兼具极低的线膨胀系数和优异的耐溶剂性、阻燃性的聚酰亚胺及其前体。由本发明的聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺和本发明的聚酰亚胺,透明性高、且线膨胀系数低,能够容易形成微细电路,并且还具有耐溶剂性、阻燃性,因此适合于形成显示器用途等的基板、触控板用基板和太阳能电池用基板。

## 具体实施方式

[0058] 本发明的聚酰亚胺前体是通过含有由所述化学式 (1) 表示的重复单元而构成的聚酰亚胺前体。换言之,本发明的聚酰亚胺前体为由化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的脂环式四羧酸组分和在化学结构中具有至少一个酰胺键和芳香族环的芳香族二胺组分而得到的半脂环式聚酰亚胺前体 (A);或者为由脂肪族四羧酸组分和在化学结构中具有至少一个所述化学式 (2) 的化学结构的二胺组分而得到的聚酰亚胺前体 (B)。

[0059] 本发明的聚酰亚胺前体可以是使用其它四羧酸组分和 / 或二胺组分而得到的聚酰亚胺前体,例如可以为由下述四羧酸组分和下述二胺组分而得到的聚酰亚胺前体,在整个 100 摩尔%四羧酸组分中,含有 70 摩尔%以上的提供由化学式 (1) 表示的重复单元的四羧酸组分(即,在聚酰亚胺前体 (A) 的情况下,所述四羧酸组分为化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的脂环式四羧酸组分;聚酰亚胺前体 (B) 的情况下,所述四羧酸组分为脂肪族四羧酸组分。)、30 摩尔%以下其它四羧酸组分;在整个 100 摩尔%所述二胺组分中,含有 70 摩尔%以上提供由化学式 (1) 所示的重复单元的二胺组分(即,聚酰亚胺前体 (A) 的情况下,所述二胺组分为在化学结构中具有至少一个酰胺键和芳香族环的芳香族二胺组分;聚酰亚胺前体 (B) 的情况下,所述二胺组分为在化学结构中具有至少一个下述化学式 (2) 的化学结构的二胺组分。)、30 摩尔%以下其它二胺组分。

[0060] 对本发明的聚酰亚胺前体 (A) 的四羧酸组分和二胺组分进行说明。

[0061] 本发明的聚酰亚胺前体 (A) 中所使用的四羧酸组分为在化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的脂环式四羧酸组分,四羧酸组分中的六元环可以为多个,并且多个六元环也可以由两个以上的共通的碳原子构成。另外,六元环可以为构成环的(六元环内部的)碳原子彼此通过化学键结和进一步形成环的桥环型。

[0062] 由于具有对称性高的六元环结构的四羧酸组分,能够使高分子链致密地堆积,并且聚酰亚胺的耐溶剂性、耐热性、机械强度优异,因而优选具有对称性高的六元环结构的四羧酸组分。进一步,由于容易达成聚酰亚胺的良好的耐热性、耐溶剂性、低线膨胀系数,因而更优选四羧酸组分为多个六元环由两个以上的共通的碳原子构成的多脂环型、以及六元环中的构成环的碳原子彼此通过化学键结和而进一步形成环的桥环型。

[0063] 所述化学式 (1) 中,作为由 A 表示的来源于四羧酸组分的四价基团,例如优选为所述化学式 (3-1) ~ (3-4) 的基团、更优选为化学式 (3-3) 或 (3-4) 的基团、特别优选为化学式 (3-4) 的基团。与所述化学式 (3-1) 和 (3-2) 的基团相比,所述化学式 (3-3) 和 (3-4) 的基团为桥环型,因此聚酰亚胺的耐热性优异且线膨胀系数小,因而更为优选。进一步,所述化学式 (3-4) 的基团为多脂环·桥环型,因此聚酰亚胺的耐热性更为优异,因而特别优选。

[0064] 作为导入了所述化学式 (3-1) 或 (3-2) 的化学结构的四羧酸组分,可以举出例如:环己烷-1,2,4,5-四羧酸、[1,1'-二(环己烷)]-3,3',4,4'-四羧酸、[1,1'-二(环己烷)]-2,3,3',4'-四羧酸、[1,1'-二(环己烷)]-2,2',3,3'-四羧酸、4,4'-亚甲基双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-氧基双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-硫基双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-磺酰基双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(二甲基硅烷二基)双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(四氟丙烷-2,2-二基)双(环己烷-1,2-二羧酸)等的衍生物以及它们的二酐。其中,由于聚

酰亚胺的耐溶剂性、机械强度方面优异,因而优选环己烷-1,2,4,5-四羧酸、[1,1'-二(环己烷)]-3,3',4,4'-四羧酸、[1,1'-二(环己烷)]-2,3,3',4'-四羧酸、[1,1'-二(环己烷)]-2,2',3,3'-四羧酸的衍生物或它们的二酐。

[0065] 对于这些四羧酸组分并无特别限定,通过进行分离纯化等,使特定的立体异构体的比率为80%以上、更优选为90%以上、特别优选为95%以上,从而提高聚酰亚胺的耐热性和耐溶剂性。作为这种四羧酸组分的特定的立体异构体,优选为:

[0066] 1R,2S,4S,5R-环己烷四羧酸(以下简称为PMTA-HS,并且将其二酐简称为PMDA-HS。)、

[0067] 1S,2S,4R,5R-环己烷四羧酸(以下简称为PMTA-HH,并且将其二酐简称为PMDA-HH。)、

[0068] (1R,1'S,3R,3'S,4R,4'S)二环己基-3,3',4,4'-四羧酸(以下简称为反式-DCTA,并且将其二酐简称为反式-DCDA。)、

[0069] (1R,1'S,3R,3'S,4S,4'R)二环己基-3,3',4,4'-四羧酸(以下简称为顺式-DCTA,并且将其二酐简称为顺式-DCDA。)、

[0070] PMTA-HS、反式-DCTA、顺式-DCTA为二酐的情况下,反应性优异,因而更为优选。

[0071] 作为导入了所述化学式(3-3)或(3-4)的化学结构的桥环型或多脂环·桥环型的四羧酸组分,可以举出例如:八氢并环戊二烯-1,3,4,6-四羧酸、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、6-(羧甲基)双环[2.2.1]庚烷-2,3,5-三羧酸、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2.2.2]辛-5-烯-2,3,7,8-四羧酸、三环[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]癸烷-3,4,7,8-四羧酸、三环[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]癸-7-烯-3,4,9,10-四羧酸、9-氧杂三环[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]壬烷-3,4,7,8-四羧酸、十氢-1,4:5,8-二亚甲基萘-2,3,6,7-四羧酸等的衍生物以及它们的二酐。其中,双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、十氢-1,4:5,8-二亚甲基萘-2,3,6,7-四羧酸等的衍生物或它们的二酐容易进行聚酰亚胺的制造,并且所得到的聚酰亚胺的耐热性优异,因而更为优选。

[0072] 对于这些四羧酸组分并无特别限定,通过进行分离纯化等,使特定的立体异构体的比率为70%以上、更优选为90%以上、特别优选为95%以上,从而可以得到具有较低的线膨胀系数的聚酰亚胺。作为这种四羧酸组分的特定的立体异构体,优选为:

[0073] 1rC7-双环[2.2.2]辛烷-2t,3t,5c,6c-四羧酸(以下有时简称为顺式/反式(cis/trans)-BTtA-H,并且有时将其酸酐简称为顺式/反式-BtA-H。)

[0074] 1rC7-双环[2.2.2]辛烷-2c,3c,5c,6c-四羧酸(以下有时简称为顺式/顺式(cis/cis)-BTtA-H,并且有时将其酸酐简称为顺式/顺式-BtA-H。)

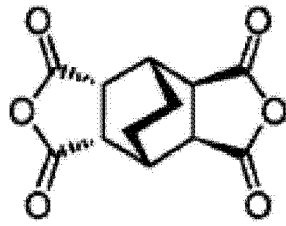
[0075] (4arH,8ach)-十氢-1t,4t:5c,8c-二亚甲基萘-2t,3t,6c,7c-四羧酸(以下有时简称为DNTA<sub>xx</sub>,并且有时将其二酐简称为DNDA<sub>xx</sub>。)

[0076] (4arH,8ach)-十氢-1t,4t:5c,8c-二亚甲基萘-2c,3c,6c,7c-四羧酸(以下有时简称为DNTA<sub>dx</sub>,并且有时将其二酐简称为DNDA<sub>dx</sub>。)

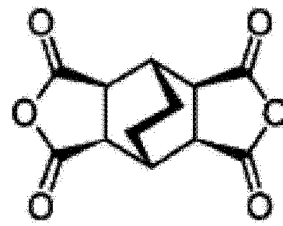
[0077] 以下示出所述四羧酸组分的结构式。

[0078] 【表1】

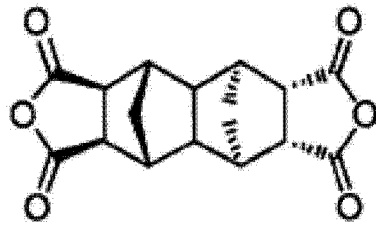
[0079]



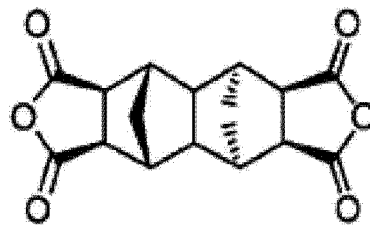
顺式/反式 BTA-H



顺式/顺式 BTA-H



DNDAxx



DNDAdx

[0080] 四羧酸组分可以单独使用如上所述的四羧酸组分,并且也可以组合使用多种如上所述的四羧酸组分。

[0081] 另外,在能够体现出本发明的聚酰亚胺的特性的范围内,可以并用少量(优选为30摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下、进一步优选为小于10摩尔%)通常在聚酰亚胺中所使用的其它芳香族或脂肪族四羧酸组分。

[0082] 作为在本发明中能够使用的其它芳香族或脂肪族四羧酸组分,可以举出例如:2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、4-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸、苯均四酸、二苯甲酮四羧酸、联苯四羧酸、氧双邻苯二甲酸、双羧基苯基二甲基硅烷、双羧基苯氧基二苯硫醚、磺酰基二邻苯二甲酸、环丁烷四羧酸、异丙烯二苯氧基双邻苯二甲酸等的衍生物、或它们的二酐。

[0083] 对于本发明中使用的四羧酸组分没有特别限定,但是优选的是,纯度(含有多种立体异构体的情况下,所述纯度为不将这些立体异构体进行区分视为同一成分时的纯度;在使用多种四羧酸组分的情况下,所述纯度为纯度最高的四羧酸组分的值、或分别求出所使用的所有四羧酸组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的纯度的平均值,例如使用70质量份的纯度为100%的四羧酸组分、使用30质量份的纯度为90%的四羧酸组分时,所使用的四羧酸组分的纯度经计算为97%)为99%以上、99.5%以上更佳。纯度小于98%的情况下,聚酰亚胺前体的分子量无法充分提高,所得到的聚酰亚胺的耐热性差。纯度是由气相色谱分析和<sup>1</sup>H-NMR分析求出的值;在使用的是四羧酸二酐的情况下,可以进行水解处理,以四羧酸来确定其纯度。

[0084] 另外,对于本发明中使用的四羧酸组分没有特别限定,但优选的是,透光率(在使用多种四羧酸组分的情况下,为透光率最优异的四羧酸组分的值、或分别求出所使用的所有四羧酸组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的透光率的平均值,例如使用70质量份的透光率为100%的四羧酸组分、使用30质量份的透光率为90%的四羧酸组分时,所使用的四羧酸组分的透光率经计算为97%)为70%以上、优选为80%以上、更优选为90%以上。但是,此处的透光率为将上述四羧酸组分以10质量%的浓度溶解在2N氢氧化

钠溶液中而得到的溶液在 400nm 波长、1cm 光程长度的条件下的透过率。四羧酸组分的透光率为 70% 以上的情况下, 所得到的聚酰亚胺的着色得以降低, 因此是有利的。

[0085] 本发明的聚酰亚胺前体 (A) 中所使用的二胺组分为在化学结构中具有至少一个酰胺键和芳香族环的二胺组分。

[0086] 对于本发明的聚酰亚胺前体 (A) 而言, 酰胺键是通过二胺组分而导入其化学结构中的。由导入有酰胺键的聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺中, 因酰胺键而使分子间相互作用增大, 因此线膨胀系数和耐溶剂性等得到改善。因此, 优选的是, 二胺组分在化学结构中具有一个以上酰胺键、优选具有多个酰胺键。需要说明的是, 二胺组分中的酰胺键过多时, 聚酰亚胺前体的溶解性有时会下降。

[0087] 所述化学式 (1) 中, 作为由 B 表示的来源于二胺组分的二价基团, 例如优选 (4-1) ~ (4-3) 的基团。

[0088] 所述化学式 (4-1) ~ (4-3) 中的 Ar1 ~ Ar13 各自独立地代表具有碳原子数为 6 ~ 18 的芳香族环的二价基团。此处的芳香族环是指例如: 苯、联苯、三联苯、萘、蒽等二价芳香族化合物, 其一部分氢可以被碳原子数为 1 ~ 3 的烷基、卤素基团、硝基、羟基、羧酸基等取代。作为二价芳香族化合物, 由于所得到的聚酰亚胺的透光性优异, 因而优选苯、联苯。另外, 对于二价芳香族化合物的键合位置 (形成聚酰亚胺主链的键合位置) 无特别限制, 但因为可以降低聚酰亚胺的线膨胀系数, 因而在苯、联苯、三联苯的情况下优选为对位, 在萘、蒽的情况下优选为 2、6 位。

[0089] 作为导入了所述化学式 (4-1) ~ (4-3) 的化学结构的二胺组分, 可以举出例如: 4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、3'-氯-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2'-氯-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2', 6'-二氯-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、3'-甲基-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2'-甲基-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2', 6'-二甲基-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、3'-三氟甲基-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2'-三氟甲基-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、3-氯-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、3-溴-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、3-甲基-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2-氯-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2-溴-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、2-甲基-4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、4, 3'-二氨基苯甲酰苯胺、4'-氟-4, 3'-二氨基苯甲酰苯胺、4'-氯-4, 3'-二氨基苯甲酰苯胺、4'-溴-4, 3'-二氨基苯甲酰苯胺、3, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、4-氯-3, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、4-甲基-3, 4'-二氨基苯甲酰苯胺、N, N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺(4-APTP)、N, N'-双(4-氨基苯基)-2, 5-二氯对苯二甲酰胺、N, N'-双(4-氨基苯基)-2, 5-二甲基对苯二甲酰胺、N, N'-双(4-氨基苯基)-2, 3, 5, 6-四氟对苯二甲酰胺、N, N'-双(4-氨基苯基)-2, 3, 5, 6-四氯对苯二甲酰胺、N, N'-双(4-氨基苯基)-2, 3, 5, 6-四溴对苯二甲酰胺、N, N'-双(4-氨基苯基)-4-溴代间苯二甲酰胺、N, N'-双(4-氨基苯基)-5-叔丁基间苯二甲酰胺、N, N'-对亚苯基双(对氨基苯甲酰胺)、N, N'-间亚苯基二(对氨基苯甲酰胺)等或它们的衍生物。其中, 由于能够降低聚酰亚胺的线膨胀系数, 因而优选 4, 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), 更优选 N, N'-二(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)。

[0090] 二胺组分可以单独使用如上所述的二胺组分, 并且也可以组合使用多种如上所述的二胺组分。

[0091] 另外,在能够体现出本发明的聚酰亚胺的特性的范围内,可以并用少量(优选为30摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下、进一步优选为小于10摩尔%)通常在聚酰亚胺中所使用的其它二胺组分。

[0092] 作为能够在本发明中使用的其它二胺组分,可以举出例如:二氨基二苯醚、对苯二胺、间苯二胺、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、对亚甲基双(苯二胺)、双(氨基苯氧基)苯、双[(氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、双(氨基苯基)六氟丙烷、双(氨基苯基)砒、双(三氟甲基)联苯胺、环己二胺、双[(氨基苯氧基)苯基]丙烷、双(氨基羟基苯基)六氟丙烷、双[(氨基苯氧基)二苯基]砒等。作为并用的其它二胺组分,由于可以降低聚酰亚胺的线膨胀系数,因此特别以对苯二胺、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、双(氨基苯氧基)苯、或反式-环己二胺为优选。

[0093] 对于本发明中使用的二胺组分没有特别限定,优选的是,纯度(在使用多种二胺组分的情况下,所述纯度为纯度最高的二胺组分的值、或分别求出所使用的全部二胺组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的纯度的平均值,例如使用70质量份的纯度为100%的二胺组分、使用30质量份的纯度为90%的二胺组分时,所使用的二胺组分的纯度经计算为97%。)为99%以上、99.5%以上更佳。纯度小于98%的情况下,聚酰亚胺前体的分子量无法充分提高,所得到的聚酰亚胺的耐热性差。纯度是由气相色谱分析和液相色谱分析求出的值

[0094] 另外,对于本发明中使用的二胺组分没有特别限定,透光率(在使用两种以上二胺组分的情况下,所述透光率为透光率最优异的二胺组分的值、或分别求出所使用的全部二胺组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的透光率的平均值,例如使用70质量份的透光率为100%的二胺组分、使用30质量份的透光率为90%的二胺组分时,所使用的二胺组分的透光率经计算为97%。)优选为30%以上。但是,此处的透光率为将上述二胺组分以8质量%的浓度溶解在甲醇、水、N,N-二甲基乙酰胺、乙酸或它们的盐酸溶液中而得到的溶液在400nm波长、1cm光程长度的条件下的透过率。二胺组分的透光率为30%以上的情况下,所得到的聚酰亚胺的着色得以降低,因此是有利的。

[0095] 接着,对本发明的聚酰亚胺前体(B)的四羧酸组分和二胺组分进行说明。

[0096] 本发明的聚酰亚胺前体(B)中所使用的四羧酸组分只要为脂肪族四羧酸组分就无特别限定,优选为在化学结构中具有至少一个脂肪族六元环且不具有芳香族环的脂环式四羧酸组分,四羧酸组分中的六元环可以为多个,多个六元环可以由二个以上的共通的碳原子构成。另外,六元环可以为构成环的(六元环内部的)碳原子彼此通过化学键结和而进一步形成环的桥环型。

[0097] 四羧酸组分为对称结构,具有对称性高的六元环结构的四羧酸组分能够使高分子链致密地堆积,且聚酰亚胺的耐溶剂性、耐热性、机械强度优异,因而优选。进一步,由于容易达成聚酰亚胺的良好的耐热性、耐溶剂性、低线膨胀系数,因而更优选四羧酸组分为多个六元环由两个以上的共通的碳原子构成的多脂环型、以及六元环中的构成环的碳原子彼此通过化学键结和而进一步形成环的桥环型。

[0098] 所述化学式(1)中,作为由A表示的来源于四羧酸组分的四价基团,例如优选为所述化学式(3-1)~(3-4)的基团、更优选为化学式(3-3)或(3-4)的基团、特别优选为化学

式(3-4)的基团。与上述化学式(3-1)和(3-2)的基团相比,上述化学式(3-3)和(3-4)的基团为桥环型,因此聚酰亚胺的耐热性优异且线膨胀系数小,因而更为优选。进一步,上述化学式(3-4)的基团为多脂环·桥环型,因此聚酰亚胺的耐热性更为优异,因而特别优选。

[0099] 作为导入了上述化学式(3-1)或(3-2)的化学结构的四羧酸组分,可以举出与在聚酰亚胺前体(A)中所举出的示例同样的示例,优选示例也相同。

[0100] 作为导入了上述化学式(3-3)或(3-4)的化学结构的桥环型或多脂环·桥环型的四羧酸组分,可以举出与在聚酰亚胺前体(A)中所举出的示例同样的示例,优选示例也相同。

[0101] 四羧酸组分可以单独使用如上所述的四羧酸组分,并且也可以组合使用多种如上所述的四羧酸组分。

[0102] 另外,在能够体现出本发明的聚酰亚胺的特性的范围内,可以并用少量(优选为30摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下、进一步优选为小于10摩尔%)通常在聚酰亚胺中所使用的其它芳香族或脂肪族四羧酸组分。

[0103] 对于本发明中使用的四羧酸组分没有特别限定,但是优选的是,纯度(含有多种立体异构体的情况下,所述纯度为不将这些立体异构体进行区分视为同一成分时的纯度;在使用多种四羧酸组分的情况下,所述纯度为纯度最高的四羧酸组分的值、或分别求出所使用的所有四羧酸组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的纯度的平均值,例如使用70质量份的纯度为100%的四羧酸组分、使用30质量份的纯度为90%的四羧酸组分时,所使用的四羧酸组分的纯度经计算为97%。)为99%以上、99.5%以上更佳。纯度小于98%的情况下,聚酰亚胺前体的分子量无法充分提高,所得到的聚酰亚胺的耐热性差。纯度是由气相色谱分析和<sup>1</sup>H-NMR分析求出的值;在使用的是四羧酸二酐的情况下,可以进行水解处理,以四羧酸来确定其纯度。

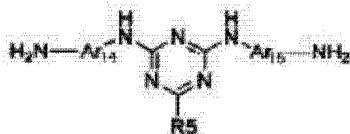
[0104] 另外,对于本发明中使用的四羧酸组分没有特别限定,但优选的是,透光率(在使用多种四羧酸组分的情况下,为透光率最优异的四羧酸组分的值、或分别求出所使用的所有四羧酸组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的透光率的平均值,例如使用70质量份的透光率为100%的四羧酸组分、使用30质量份的透光率为90%的四羧酸组分时,所使用的四羧酸组分的透光率经计算为97%。)为70%以上、优选为80%以上、更优选为90%以上。但是,此处的透光率为将上述四羧酸组分以10质量%的浓度溶解在2N氢氧化钠溶液中而得到的溶液在400nm波长、1cm光程长度的条件下的透过率。四羧酸组分的透光率为70%以上的情况下,所得到的聚酰亚胺的着色得以降低,因此是有利的。

[0105] 本发明的聚酰亚胺前体(B)中所使用的二胺组分为在化学结构中具有至少一个上述化学式(2)的化学结构的二胺组分。

[0106] 对于本发明的聚酰亚胺前体(B)而言,上述化学式(2)的化学结构是通过二胺组分而导入其结构中的。发明人认为:由导入有所述化学式(2)的化学结构的聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺中,因所导入的上述化学式(2)的化学结构而使分子间相互作用增大,因此线膨胀系数和耐溶剂性等得到改良。进一步认为:上述化学式(2)的化学结构具有两个氮原子,由此能够有效地将氮原子导入所得到的聚酰亚胺中,因此阻燃性(作为其指标的氧指数)和粘接性等得到改良。因此,优选二胺组分在化学结构中具有一个以上的上述化学式(2)的化学结构、具有多个上述化学式(2)的化学结构更佳。

[0107] 所述化学式 (1) 中, 作为由 B 表示的来源于二胺组分的二价基团, 例如优选所述化学式 (4-4) 的基团。即, 作为二胺组分, 可以优选使用由下述化学式 (4-5) 表示的二胺。

[0108]



化学式 (4-5)

[0109] (化学式 (4-5) 中, Ar14 和 Ar15 各自独立地代表碳原子数为 6 ~ 18 的二价芳香族基团, R5 代表氢原子或一价有机基团。)

[0110] 作为所述化学式 (4-5) 的二胺, 可以举出例如: 2,4-双(4-氨基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-甲基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-乙基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-甲氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-二甲氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-乙氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-二乙氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三嗪、以及 2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-二苯氨基-1,3,5-三嗪等或它们的衍生物。其中, 优选 2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-甲氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-乙氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三嗪, 更优选 2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三嗪。

[0111] 二胺组分可以单独使用如上所述的二胺组分, 并且也可以组合使用多种如上所述的二胺组分。

[0112] 另外, 在能够体现出本发明的聚酰亚胺的特性的范围内, 可以并用少量(优选为 30 摩尔%以下、更优选为 10 摩尔%以下、进一步优选为小于 10 摩尔%) 通常在聚酰亚胺中所使用的其它二胺组分。

[0113] 对于本发明中使用的二胺组分没有特别限定, 优选的是, 纯度(在使用多种二胺组分的情况下, 所述纯度为纯度最高的二胺组分的值、或分别求出所使用的全部二胺组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的纯度的平均值, 例如使用 70 质量份的纯度为 100% 的二胺组分、使用 30 质量份的纯度为 90% 的二胺组分时, 所使用的二胺组分的纯度经计算为 97%。) 为 99% 以上、99.5% 以上更佳。纯度小于 98% 的情况下, 聚酰亚胺前体的分子量无法充分提高, 所得到的聚酰亚胺的耐热性差。纯度是由气相色谱分析求出的值。

[0114] 另外, 对于本发明中使用的二胺组分没有特别限定, 透光率(在使用多种二胺组分的情况下, 所述透光率为透光率最优异的二胺组分的值、或分别求出所使用的全部二胺组分的纯度并且以使用的质量比进行加权而得到的透光率的平均值, 例如使用 70 质量份的透光率为 100% 的二胺组分、使用 30 质量份的透光率为 90% 的二胺组分时, 所使用的二胺组分的透光率经计算为 97%。) 优选为 30% 以上。其中, 此处的透光率为将上述二胺组分以 8 质量% 的浓度溶解在甲醇、水、N,N-二甲基乙酰胺、乙酸或它们的盐酸溶液中而得到的溶液在 400nm 波长、1cm 光程长度的条件下的透过率。二胺组分的透光率为 30% 以上的情况下, 所得到的聚酰亚胺的着色得以降低, 因此是有利的。



[0115] 在本发明的聚酰亚胺前体中,所述化学式(1)的 $X_1$ 、 $X_2$ 各自独立地代表氢、或者碳原子数为1~6的烷基、优选碳原子数为1~3的烷基、或者碳原子数为3~9的烷基甲硅烷基的任意一种。 $X_1$ 、 $X_2$ 可以通过后述的制造方法而使其官能团的种类和官能团的导入率发生变化。

[0116]  $X_1$ 、 $X_2$ 为氢的情况下,往往易于聚酰亚胺的制造。

[0117] 另外, $X_1$ 、 $X_2$ 代表碳原子数为1~6的烷基、优选碳原子数为1~3的烷基的情况下,往往聚酰亚胺前体的保持稳定性优异。此时, $X_1$ 、 $X_2$ 更优选为甲基或乙基。

[0118] 进一步, $X_1$ 、 $X_2$ 代表碳原子数为3~9烷基甲硅烷基的情况下,往往聚酰亚胺前体的溶解性优异。另外,虽然线膨胀系数是由四羧酸组分和二胺组分(即化学式(1)的A、B)确定的,但在 $X_1$ 、 $X_2$ 代表碳原子数为3~9烷基甲硅烷基的情况下(即、使用了甲硅烷基化剂的情况),通常线膨胀系数往往进一步变小。此时, $X_1$ 、 $X_2$ 更优选为三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基。

[0119] 对于官能团的导入率没有特别限定,在导入烷基或烷基甲硅烷基的情况下,可以分别使 $X_1$ 、 $X_2$ 中的25%以上、优选为50%以上、更优选为75%以上为烷基或烷基甲硅烷基。

[0120] 对于本发明的聚酰亚胺前体而言,根据 $X_1$ 和 $X_2$ 的化学结构可以分为1)聚酰胺酸( $X_1$ 、 $X_2$ 为氢);2)聚酰胺酸酯( $X_1$ 、 $X_2$ 的至少一部分为烷基);3)聚酰胺酸甲硅烷基酯( $X_1$ 、 $X_2$ 的至少一部分为烷基甲硅烷基)。并且,本发明的聚酰亚胺前体按照该分类可通过以下制造方法而容易地制造得到。但是,本发明的聚酰亚胺前体的制造方法并不限于以下制造方法。另外,也可以将多个所述分类的结构导入聚酰亚胺前体的同一个分子链中、或混合使用多种所述分类的聚酰亚胺前体。

[0121] 1) 聚酰胺酸

[0122] 对于本发明的聚酰亚胺前体而言,例如,在溶剂中,一边以120°C以下的较低温度来抑制亚胺化一边使四羧酸组分(优选为四羧酸二酐)与二胺组分以大致等摩尔的比例、优选以二胺组分相对于四羧酸组分的摩尔比[二胺组分的摩尔数/四羧酸组分的摩尔数]优选为0.90~1.10、更优选为0.95~1.05的比例进行反应,从而以聚酰亚胺前体溶液组合物的形式适当地得到本发明的聚酰亚胺前体。

[0123] 虽无特别限定,但更具体而言,将二胺溶解于溶剂中,在对该溶液进行搅拌的同时慢慢添加四羧酸二酐,在0°C~120°C、优选为5°C~80°C的温度范围搅拌1小时~72小时,从而得到聚酰亚胺前体溶液组合物。在80°C以上进行反应的情况下,分子量随着聚合时的温度历程而发生变动,并且亚胺化会因热而加速,因此有可能无法稳定地制造聚酰亚胺前体。为了容易地提高聚酰亚胺的分子量,优选上述制造方法中的二胺和四羧酸二酐的添加顺序。另外,也可以颠倒上述制造方法中的二胺和四羧酸二酐的添加顺序,从可降低析出物的观点出发,这种方法是优选的。

[0124] 另外,四羧酸组分和二胺组分的摩尔比在二胺组分过剩的情况下,根据需要可以添加大致相当于二胺组分的过剩摩尔数的量的羧酸衍生物从而使四羧酸组分与二胺组分的摩尔比大致接近于当量。作为此处的羧酸衍生物,优选实质上不会增加聚酰亚胺前体溶液的粘度的四羧酸、即实质上不会干预分子链延长的四羧酸,或作为链终止剂而发挥功能的三羧酸及其酸酐或二羧酸及其酸酐等。

[0125] 2) 聚酰胺酸酯

[0126] 使四羧酸二酐与任意的醇反应,得到二酯二羧酸后,使其与氯化剂(亚硫酰氯、草酰氯等)反应,得到二酯二甲酰氯。在 $-20^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $-5^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的范围将该二酯二甲酰氯和二胺搅拌1~72小时,从而得到聚酰亚胺前体。在 $80^{\circ}\text{C}$ 以上进行反应的情况下,分子量随着聚合时的温度历程而发生变动,并且亚胺化会因热而加速,因此有可能无法稳定地制造聚酰亚胺前体。另外,所述聚酰亚胺前体也可通过使用磷系缩合剂或碳二亚胺缩合剂等来使二酯二羧酸与二胺脱水缩合而容易地得到。

[0127] 由于通过该方法而得到的聚酰亚胺前体是稳定的,因此也可以通过添加水或醇等溶剂来进行再沉淀等纯化。

[0128] 3) 聚酰胺酸甲硅烷基酯

[0129] 预先使二胺与甲硅烷基化剂反应而得到甲硅烷基化二胺。根据需要,通过蒸馏等进行甲硅烷基化二胺的纯化。并且,使甲硅烷基化二胺溶解于脱水的溶剂中,边搅拌边慢慢添加四羧酸二酐,在 $0^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $5^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的温度范围搅拌1小时~72小时,从而得到聚酰亚胺前体。在 $80^{\circ}\text{C}$ 以上进行反应的情况下,分子量随着聚合时的温度历程而发生变动,并且亚胺化会因热而加速,因此有可能无法稳定地制造聚酰亚胺前体。

[0130] 另外,还可以通过向所述的由1)聚酰胺酸的制造方法得到的聚酰胺酸添加甲硅烷基化剂,在 $0^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $5^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围搅拌1小时~72小时,从而得到聚酰亚胺前体。尤其是在 $150^{\circ}\text{C}$ 以下进行反应的情况下,可以抑制亚胺化反应,可以稳定地制造聚酰亚胺前体,因此优选。

[0131] 此处所使用的甲硅烷基化剂只要是碳原子数为3~9的烷基甲硅烷基化合物即可,并无特别限制,例如可以使用三烷基甲硅烷基卤化物或不含有卤素的甲硅烷基化剂。作为三烷基甲硅烷基卤化物,优选为三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷、异丙基二甲基氯硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、三异丙基氯硅烷等;三甲基氯硅烷和叔丁基二甲基氯硅烷反应性高且廉价,因此特别优选。作为不含有氯原子等卤素的甲硅烷基化剂,可以举出N,0-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺、N,0-双(三甲基硅烷基)乙酰胺、六甲基二硅氮烷。由于使用不含有氯等卤素的甲硅烷基化剂时,不需要对甲硅烷基化的二胺进行纯化,因此优选。进一步,由于不含有氟原子且成本低,因此特别优选N,0-双(三甲基硅烷基)乙酰胺、六甲基二硅氮烷。

[0132] 另外,在二胺的甲硅烷基化反应中,为了促进反应,可以使用吡啶、哌啶或三乙胺等胺系催化剂。该催化剂可以作为聚酰亚胺前体的聚合催化剂而直接使用。

[0133] 所述制造方法均可适当地在溶剂中进行。结果,可容易地得到本发明的聚酰亚胺前体溶液组合物。

[0134] 制备聚酰亚胺前体时所使用的溶剂,可以优选为例如:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砷等非质子性溶剂或水,特别优选为N,N-二甲基乙酰胺,但是只要能够溶解原料单体成分和所生成的聚酰亚胺前体,任何种类的溶剂均可毫无问题地使用,对于其结构也无特别限定。作为溶剂,优选采用N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺溶剂; $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\epsilon$ -己内酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯等环状酯溶剂;碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯溶剂;三甘醇等乙二醇类溶剂;间甲酚、对甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等酚类溶剂;苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉

酮、环丁砜、二甲基亚砜、水等。进一步,也可以使用其它一般性的有机溶剂,即苯酚、邻甲酚、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯、丙二醇乙酸甲酯、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、2-甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、二丁基醚、二甘醇二甲基醚、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基乙基酮、丙酮、丁醇、乙醇、二甲苯、甲苯、氯苯、松节油、矿物油精和石脑油类溶剂等。

[0135] 对于制备聚酰亚胺前体时所使用的溶剂、以及后述的聚酰亚胺前体溶液组合物中使用的溶剂(下文中有时将它们一并记为“所使用的溶剂”)而言,下述的关于纯度的特性、即由(a)透光率、(b)加热回流处理后的透光率、(c)基于气相色谱分析得到的纯度、(d)基于气相色谱分析得到的杂质峰的比例、(e)不挥发成分的量、以及(f)金属成分的含有率组成的特性的至少一方面满足下文中所规定的条件,通常更优选满足更多的条件。

[0136] (a)作为所使用的溶剂,可以举出在1cm光程长度、400nm波长的条件下透光率为89%以上、更优选为90%以上、特别优选为91%以上的溶剂;

[0137] (b)作为所使用的溶剂,可以举出在氮中进行3小时加热回流后在1cm光程长度、400nm波长的条件下的透光率为20%以上、更优选为40%以上、特别优选为80%以上的溶剂;

[0138] (c)作为所使用的溶剂,可以举出通过气相色谱分析求出的纯度为99.8%以上、更优选为99.9%以上、进一步优选为99.99%以上的溶剂;

[0139] (d)作为所使用的溶剂,可以举出杂质峰的总量为小于0.2%、更优选为0.1%以下、特别优选为0.05%以下的溶剂,所述杂质峰出现在与通过气相色谱分析求出的主成分峰的保持时间相比更长时间一侧;

[0140] (e)所使用的溶剂在250℃的不挥发成分量为0.1%以下、更优选为0.05%以下、特别优选为0.01%以下;

[0141] (f)所使用的溶剂的金属成分(例如Li、Na、Mg、Ca、Al、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd)的含有率为10ppm以下、更优选为1ppm以下、特别优选为500ppb以下、进一步特别优选为300ppb以下。

[0142] 这些特性的条件是以所使用的溶剂的总和来计算的。即,所使用的溶剂并不限于一种,也可以为两种以上。所使用的溶剂为两种以上是指在特定的工序中使用混合溶剂的情况、和在不同工序中使用不同溶剂的情况,作为后一种情况,可以举出例如聚合溶剂和添加剂的稀释溶剂彼此互为不同的情况。所使用的溶剂为两种以上时(下文中称为混合溶剂),相对于整个混合溶剂涉及纯度的特性的各条件被适用;在多个工序中使用溶剂的情况下,相对于清漆中最终所含有的全部溶剂混合而成的混合溶剂,涉及纯度的特性的各条件均被适用。实际上,可以将溶剂混合来进行各特性的测定,也可以分别针对每种溶剂求出其特性、并通过计算来求出混合物整体的特性。例如,使用70份的纯度为100%的溶剂A、和30份的纯度为90%的溶剂B时,所使用的溶剂的纯度经计算为97%。

[0143] 在本发明中,对于聚酰亚胺前体的对数粘度没有特别限定,在浓度为0.5g/dL的N,N-二甲基乙酰胺溶液中,30℃时的对数粘度优选为0.2dL/g以上、更优选为0.5dL/g以上。对数粘度为0.2dL/g以上的情况下,聚酰亚胺前体的分子量高,所得到的聚酰亚胺的机械强度和耐热性优异。

[0144] 对于本发明的聚酰亚胺前体没有特别限定,但其透光率优选为30%以上、更优

选为 40% 以上,所述透光率是以在选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砷、和水中的溶剂中溶解为 10 质量% 的浓度的溶液的形式在 400nm 波长、1cm 光程长度的条件下的透光率。波长 400nm 的透光率为 30% 以上的情况下,所得到的聚酰亚胺的透光性优异。

[0145] 在本发明中,优选的是,聚酰亚胺前体溶液组合物至少含有本发明的聚酰亚胺前体和溶剂,相对于溶剂、四羧酸组分和二胺组分的总量,四羧酸组分和二胺组分的总量为 5 质量% 以上、优选为 10 质量% 以上、更优选为 15 质量% 以上的比例。需要说明的是,通常优选 60 质量% 以下、更优选 50 质量% 以下。该浓度几乎近似于聚酰亚胺前体的固体成分浓度,但若该浓度过低,则例如有时在制造聚酰亚胺膜时难以对聚酰亚胺膜的膜厚进行控制。

[0146] 作为本发明的聚酰亚胺前体溶液组合物中所使用的溶剂,只要可溶解聚酰亚胺前体就无问题,对其结构也无特别限定。作为溶剂,优选采用 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺溶剂;γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯、γ-己内酯、ε-己内酯、α-甲基-γ-丁内酯等环状酯溶剂;碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯溶剂;三甘醇等乙二醇类溶剂;间甲酚、对甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等酚类溶剂;苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、环丁砜、二甲基亚砷、水等。进一步,也可以使用其它一般性的有机溶剂,即苯酚、邻甲酚、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯、丙二醇乙酸甲酯、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、2-甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、二丁基醚、二甘醇二甲基醚、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基乙基酮、丙酮、丁醇、乙醇、二甲苯、甲苯、氯苯、松节油、矿物油精和石脑油类溶剂等。另外,也可以将多种上述溶剂组合使用。

[0147] 在本发明中,对于聚酰亚胺前体溶液组合物的粘度(旋转粘度)没有特别限定,使用 E 型旋转粘度计以温度 25℃、剪切速度 20sec<sup>-1</sup>测定得到的旋转粘度优选为 0.01Pa·sec ~ 1000Pa·sec、更优选为 0.1Pa·sec ~ 100Pa·sec。另外,根据需要可以赋予触变性。粘度为上述范围的情况下,进行涂布或制膜时,容易控制,并且可抑制弹力,流平性优异,因此可以得到良好的覆膜。

[0148] 本发明的聚酰亚胺前体溶液组合物中,根据需要可以添加化学亚胺化剂(乙酸酐等酸酐或吡啶、异喹啉等胺化合物)、抗氧化剂、填料、染料、颜料、硅烷偶联剂等偶联剂、打底剂、阻燃材料、消泡剂、流平剂、流变控制剂(助流剂)、脱模剂等。

[0149] 本发明的聚酰亚胺的特征在于,其是通过含有由所述化学式(5)表示的重复单元而构成的。该本发明的聚酰亚胺可通过如上所述的本发明的聚酰亚胺前体的环化反应(亚胺化反应)而适当地制造得到。对于亚胺化的方法没有特别限定,可适用已知的热亚胺化或化学亚胺化的方法。作为所得到的聚酰亚胺的形式,可以适当地举出:膜、聚酰亚胺膜与其它基材的层积体、涂布膜、粉末、珠、成型体、发泡体以及清漆等。

[0150] 对于本发明的聚酰亚胺没有特别限定,厚度为 10 μm 的膜的全光线透过率(波长为 380nm ~ 780nm 的平均透光率)优选为 70% 以上、更优选为 80% 以上、特别优选为 85% 以上,具有优异的透光性。

[0151] 对于本发明的聚酰亚胺没有特别限定,形成膜厚为 10 μm 的膜时,波长为 400nm 时的透光率优选为 50% 以上、更优选为 60% 以上、进一步优选为 70% 以上、特别优选为 75% 以上,具有优异的透明性。

[0152] 进一步,对于本发明的聚酰亚胺没有特别限定,形成膜时,50℃~200℃时的平均线膨胀系数优选为50ppm/K以下、更优选为40ppm/K以下、特别优选为20ppm/K以下,具有极低的线膨胀系数。

[0153] 对于本发明的聚酰亚胺而言,通常在形成膜时,基于JIS K7201求出的氧指数为22%(体积分率)以上、更优选为24%(体积分率)以上,结果,具有优异的阻燃性。虽无特别限定,但优选的是,具有高阻燃性的本发明的聚酰亚胺由聚酰亚胺前体(B)得到,所述化学式(5)中的A代表脂肪族的四价基团,B代表在化学结构中至少具有一个所述化学式(2)的化学结构的二价基团。

[0154] 需要说明的是,由本发明的聚酰亚胺形成的膜的厚度根据其目的来确定,优选为1μm~250μm左右、进一步优选为1μm~150μm左右。

[0155] 本发明的聚酰亚胺具有透明性、抗弯曲性、高耐热性优异的特性,进一步还具有极低的线性膨胀系数和优异的耐溶剂性;或者优异的耐溶剂性和阻燃性。因此,所述聚酰亚胺适宜应用于显示器用透明基板、触控板用透明基板或太阳能电池用基板这些用途。

[0156] 下文中,对使用本发明的聚酰亚胺前体制制造得到的聚酰亚胺膜/基材层积体、或聚酰亚胺膜的制造方法的一个示例进行描述。但是,并不限于以下方法。

[0157] 将本发明的聚酰亚胺前体溶液组合物流延至例如陶瓷(玻璃、硅、氧化铝)、金属(铜、铝、不锈钢)、耐热塑料膜(聚酰亚胺)等基材上,在真空中、氮等惰性气体中或者空气中,使用热风或红外线,在20℃~180℃、优选为20℃~150℃的温度范围进行干燥。接着,在基材上或在将聚酰亚胺前体膜从基材上剥离并将该膜的端部固定的状态下,使用热风或红外线,在200~500℃、更优选为250~450℃左右的温度对得到的聚酰亚胺前体膜进行加热以使其亚胺化,从而制作得到聚酰亚胺膜/基材层积体、或聚酰亚胺膜。需要说明的是,为了防止得到的聚酰亚胺膜的氧化降解,期望在真空中或惰性气体中进行加热亚胺化。只要加热亚胺化的温度不过于高,则也可以在空气中进行。从随后工序中的可搬运性考虑,此处的聚酰亚胺膜(在聚酰亚胺膜/基材层积体的情况下,为聚酰亚胺层)的厚度优选为1μm~250μm、更优选为1μm~150μm。

[0158] 另外,除了如上所述的基于加热处理的加热亚胺化之外,聚酰亚胺前体的亚胺化反应也可以通过化学处理来实施,例如通过在吡啶或三乙胺等叔胺的存在下将聚酰亚胺前体浸渍于含有乙酸酐等环化脱水剂的溶液中来实施;等等。另外,通过预先将这些环化脱水剂的投入至聚酰亚胺前体溶液组合物中并进行搅拌,然后将其流延至基材上进行干燥,由此可制作部分亚胺化的聚酰亚胺前体,并且对其进行如上所述的加热处理,从而可以得到聚酰亚胺膜/基材层积体、或聚酰亚胺膜。

[0159] 通过上述方法得到的聚酰亚胺膜/基材层积体、或聚酰亚胺膜可以通过在其一个面或两个面上形成导电性层而形成柔性导电基板。

[0160] 柔性导电基板例如可通过以下方法而得到。即,第一方法为,在未将聚酰亚胺膜从基材上剥离的情况下,通过溅射沉积、印刷等在聚酰亚胺膜/基材层积体的聚酰亚胺膜表面上形成导电性物质(金属或金属氧化物、导电性有机物、导电性碳等)的导电层,制造得到导电性层/聚酰亚胺膜/基材的导电性层积体。之后,根据需要,将导电层/聚酰亚胺膜层积体从基材上剥离,从而得到由导电性层/聚酰亚胺膜层积体构成的透明且柔软的导电基板。

[0161] 第二方法为,将聚酰亚胺膜从聚酰亚胺膜 / 基材层积体的基材上剥离,得到聚酰亚胺膜,利用与第一方法同样的方法在该聚酰亚胺膜表面形成导电性物质(金属或金属氧化物、导电性有机物、导电性碳等)的导电层,从而可以得到由导电性层 / 聚酰亚胺膜层积体构成的透明且柔软的导电基板。

[0162] 需要说明的是,在第一方法和第二方法中,根据需要,可以在将导电层形成于聚酰亚胺膜的表面之前,利用溅射沉积或溶胶凝胶法等形成用于阻隔水蒸气、氧等的气体阻隔层;或光控制层等无机层。

[0163] 另外,在导电层中,可以通过照相平版印刷或各种印刷法、喷墨法等方法而适当地形成电路。

[0164] 本发明的基板中,根据需要在由本发明的聚酰亚胺构成的聚酰亚胺膜的表面上隔着气体阻隔层或无机层而具有导电层的电路。该基板为柔性,并且透明性、抗弯曲性、耐热性优异,进一步还具有极低的线膨胀系数和优异的耐溶剂性,因此容易形成微细电路。因此,该基板可适合用作显示器用基板、触控板用基板和太阳能电池用基板。

[0165] 即,通过沉积、各种印刷法或者喷墨法等在该基板上进一步形成晶体管(无机晶体管或有机晶体管),从而可制备得到柔性薄膜晶体管,并且该柔性薄膜晶体管可适当地用作显示设备用液晶元件、EL元件、光电器件。

[0166] 实施例

[0167] 以下通过实施例和比较例进一步对本发明进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于以下实施例。

[0168] 以下各示例中的评价是按照以下方法来进行的。

[0169] < 四羧酸组分、二胺组分的评价 >

[0170] [透光率]

[0171] 在四羧酸组分的情况下,将预定量的四羧酸组分溶解于溶剂(2N 氢氧化钠水溶液)中,得到 10 质量%溶液。在二胺组分的情况下,将预定量的二胺组分溶解于溶剂(甲醇)中,得到 8 质量%溶液。使用制备得到的溶液,并使用大塚电子制造的 MCPD-300、光程长度为 1cm 的标准池,以溶剂作为空白试样,测定四羧酸组分、二胺组分在波长为 400nm 的透光率。

[0172] < 溶剂的评价 >

[0173] [GC 分析:溶剂的纯度]

[0174] 使用岛津制作所制造的 GC-2010,在以下条件下进行测定。纯度(GC)通过峰面积分率来求出。

[0175] 柱:J&W 社制造的 DB-FFAP 0.53mmID×30m

[0176] 柱温度:40℃(保持 5 分钟)+40℃~250℃(10℃/分钟)+250℃(保持 9 分钟)

[0177] 注入口温度:240℃

[0178] 检测器温度:260℃

[0179] 载气:氮 10ml/分钟

[0180] 注入量:1 μL

[0181] [不挥发成分]

[0182] 在玻璃制容器中称量溶剂 5g,在 250℃的热风循环烘箱中进行 30 分钟加热。冷却

至室温,称量其残留成分。通过其质量,求出溶剂的不挥发成分(质量%)。

[0183] [透光率、回流后的透光率]

[0184] 使用大塚电子制造的 MCPD-300、光程长度为 1cm 的石英标准池,以超纯水作为空白试样,测定溶剂在波长为 400nm 的透光率。

[0185] 另外,作为回流后的透光率,在氧浓度为 200ppm 以下的氮气氛下进行 3 小时加热回流,然后对溶剂在波长为 400nm 的透光率进行测定。

[0186] [金属成分的定量]

[0187] 使用 PerkinElmer Inc. 制造的 ElanDRC II 感应耦合等离子体质谱分析(ICP-MS),对溶剂中所含有的金属成分进行定量。

[0188] <聚酰亚胺前体溶液组合物的评价>

[0189] [固体成分浓度]

[0190] 在铝皿中称取聚酰亚胺前体组合物 1g,在 200℃ 的热风循环烘箱中进行 2 小时加热,从而除去固体成分以外的成分,由其残留成分的质量求出固体成分浓度(质量%)。

[0191] [旋转粘度]

[0192] 使用东机产业制造的 TV-22E 型旋转粘度计,在温度 25℃、剪切速度 20sec<sup>-1</sup> 的条件下求出聚酰亚胺前体溶液的粘度。

[0193] [对数粘度]

[0194] 使用乌伯娄德粘度计,在 30℃ 对浓度为 0.5g/dL 的聚酰亚胺前体的 N,N-二甲基乙酰胺溶液进行测定,求出对数粘度。

[0195] [透光率]

[0196] 利用 N,N-二甲基乙酰胺对聚酰亚胺前体进行稀释以得到 10 质量%的聚酰亚胺前体溶液。使用制备得到的溶液,并使用大塚电子制造的 MCPD-300、光程长度为 1cm 的标准池,以 N,N-二甲基乙酰胺作为空白试样,测定 10 质量%的聚酰亚胺前体溶液在波长为 400nm 的透光率。

[0197] <聚酰亚胺膜的评价>

[0198] [400nm 透光率、全光线透过率]

[0199] 使用大塚电子制造的 MCPD-300,对膜厚为 10 μm 的聚酰亚胺膜在 400nm 的透光率、和全光线透过率(在 380nm ~ 780nm 的平均透过率)进行测定。

[0200] [弹性模量、断裂伸长率]

[0201] 将膜厚为 10 μm 的聚酰亚胺膜冲压成 IEC450 标准哑铃形状,将其作为试验片,使用 ORIENTEC 社制造的拉伸试验机,在 30mm 的卡盘间距、2mm/min 的拉伸速度的条件下测定其初始的弹性模量和断裂伸长率。

[0202] [线膨胀系数(CTE)]

[0203] 将膜厚约为 10 μm 的聚酰亚胺膜切成宽度为 4mm 的短条状,将其作为试验片,使用岛津制作所制造的 TMA-50,在卡盘间距 15mm、负荷 2g、升温速度 20℃/min 的条件下升温至 300℃。由得到的 TMA 曲线求出从 50℃ 到 200℃ 的平均线热膨胀系数。

[0204] [抗弯曲性]

[0205] 将膜厚约为 10 μm 的聚酰亚胺膜切成宽度为 4mm 的短条状,将其作为试验片,在 25℃ 的温度、50% RH 的湿度的条件下以 1mm 的曲率半径进行弯曲。之后,目视确认试验片,

没有异常的试样由○表示、产生裂纹的试样由×表示。

[0206] [耐溶剂性]

[0207] 在温度为 25℃ 的条件下将膜厚约为 10 μm 的聚酰亚胺膜浸渍于 N,N-二甲基乙酰胺 1 小时,之后目视确认膜的状态。没有异常的试样由○表示、有褶皱或一部分形状发生变化的试样由△表示、形状明显发生变化的试样由×表示。

[0208] [5%重量减少温度]

[0209] 将膜厚为 10 μm 的聚酰亚胺膜作为试验片,使用 SII Nanotechnology 制造的差热重同时测定装置 (TG/DTA6300),在氮气流中以 10℃ /min 的升温速度从 25℃ 升温至 600℃。由得到的重量曲线求出 5%重量减少温度。

[0210] [氧指数]

[0211] 将膜厚约为 30 μm 的聚酰亚胺膜作为试验片,使用东洋精机制作所制造的 Candle 燃烧试验机 D 型,利用基于 JIS K7201 的方法 (试验片形状:V 型 140mm×52mm× 约 30 μm) 求出氧指数。

[0212] 以下各示例中所使用的原材料的简称、纯度等如下所述。

[0213] [二胺组分]

[0214] DABAN :4,4'-二氨基苯甲酰苯胺 [纯度 :99.90% (GC 分析)]

[0215] 4-APTP :N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺 [纯度 :99.95% (GC 分析)]

[0216] ODA :4,4'-二氨基二苯醚 [纯度 :99.9% (GC 分析)]

[0217] PPD :对苯二胺 [纯度 :99.9% (GC 分析)]

[0218] TFMB :2,2'-双(三氟甲基)联苯胺 [纯度 :99.83% (GC 分析)]

[0219] BABA :N,N'-对亚苯基双(对氨基苯甲酰胺) [纯度 :99% (LC 分析)]

[0220] AZDA :2,4-二(4-氨基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三嗪 [纯度 :99.9% (GC 分析)]

[0221] [四羧酸组分]

[0222] PMDA-HS :1R,2S,4S,5R-环己烷四羧酸二酐 [以 PMDA-HS 计的纯度 :92.7% (GC 分析),以氢化的苯均四酸二酐(立体异构体的混合物)计的纯度 :99.9% (GC 分析)]

[0223] BPDA-H :3,3',4,4'-双环己基四羧酸二酐(立体异构体的混合物) [纯度 :99.9% (GC 分析)]

[0224] 顺式/顺式-BTA-H :1rC7-双环[2.2.2]辛烷-2c,3c,5c,6c-四羧酸-2,3:5,6-二酐 [以顺式/顺式-BTA-H 计的纯度 :99.9% (GC 分析)]

[0225] DNDAxx :(4arH,8acH)-十氢-1t,4t:5c,8c-二亚甲基萘-2t,3t,6c,7c-四羧酸二酐 (以 DNDAxx 计的纯度 :99.2% (GC 分析))

[0226] DNDAx :(4arH,8acH)-十氢-1t,4t:5c,8c-二亚甲基萘-2c,3c,6c,7c-四羧酸二酐 (以 DNDAx 计的纯度 :99.7% (GC 分析))

[0227] [二胺、二酐溶液的透光率]

[0228] 【表 2】

[0229]



		溶剂	浓度(质量%)	400nm 透光率(%)
二胺	DABAN	甲醇	8	35
	PPD	甲醇	8	61
	TFMB	甲醇	8	99
二酐	顺式/顺式 -BTA-H	2N NaOH	10	100
	DND <sub>Axx</sub>	2N NaOH	10	70
	DND <sub>Adx</sub>	2N NaOH	10	100

[0230] [ 甲硅烷基化剂 ]

[0231] BSA :N, O- 双 ( 三甲基甲硅烷基 ) 乙酰胺

[0232] [ 溶剂 ]

[0233] DMAc :N, N- 二甲基乙酰胺

[0234] [ 溶剂 (N, N- 二甲基乙酰胺) 的纯度 ]

[0235] GC 分析 :

[0236] 主成分的保持时间 (min) 14.28

[0237] 主成分的面积 % 99.9929

[0238] 短保持时间杂质的峰面积 % 0.0000

[0239] 长保持时间杂质的峰面积 % 0.0071

[0240] 不挥发成分 (质量 %) < 0.001

[0241] 透光率 :

[0242] 400nm 透光率 (%) 92

[0243] 回流后的 400nm 透光率 (%) 92

[0244] 金属成分 :

[0245] Na(ppb) 150

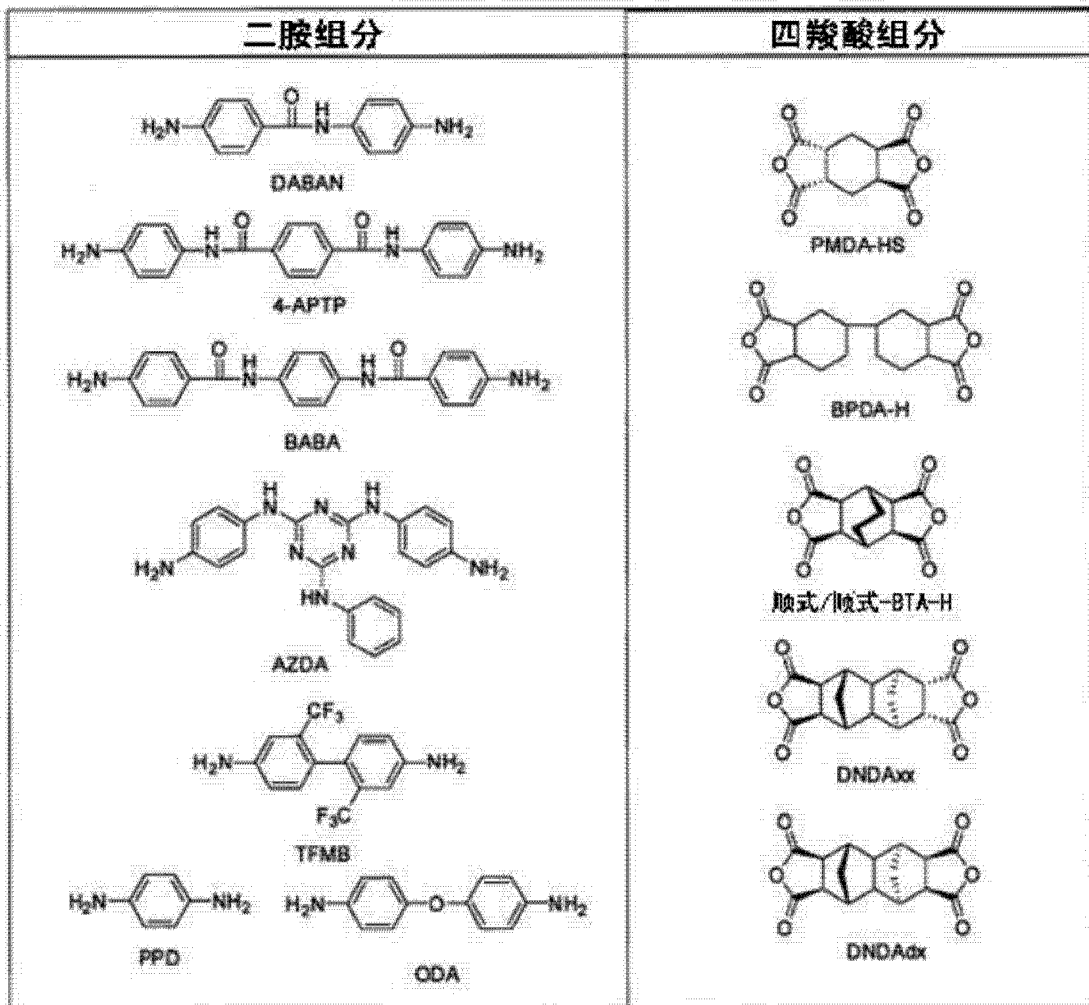
[0246] Fe(ppb) < 2

[0247] Cu(ppb) < 2

[0248] Mo(ppb) < 1

[0249] 表 3 中示出了实施例、比较例中使用的四羧酸组分、二胺组分的结构式。

[0250] 【表 3】



[0251]

[0252] [ 实施例 1 ]

[0253] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN 2.27g (10 毫摩尔), 并加入 25.55g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量 (二胺组分和羧酸组分的总量) 为 15 质量%, 在 50℃ 搅拌 2 小时。慢慢向该溶液加入 PMDA-HS 2.23g (10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0254] 对该聚酰亚胺前体溶液的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0255] 使用 PTFE 制膜过滤器对聚酰亚胺前体溶液进行过滤, 将过滤后的聚酰亚胺前体溶液涂布于玻璃基板上, 在氮气氛下 (氧浓度为 200ppm 以下) 直接在玻璃基板上以 120℃ 加热 1 小时、以 150℃ 加热 30 分钟、以 200℃ 加热 30 分钟、然后升温至 350℃ 加热 5 分钟, 从而进行热亚胺化, 得到无色透明的聚酰亚胺膜 / 玻璃层积体。接着, 将得到的聚酰亚胺膜 / 玻璃层积体浸渍于水中后, 进行剥离, 得到膜厚为约 10 μm 的聚酰亚胺膜。

[0256] 对该聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0257] [ 实施例 2 ~ 5 ]

[0258] 使二胺组分、羧酸组分成为表 4-1 所记载的化学组成, 溶剂 N,N-二甲基乙酰胺的使用量为分别使单体的进料总质量 (二胺组分和羧酸组分的总量) 为 15 质量% 的量, 除此之外, 按照与实施例 1 同样的方法得到聚酰亚胺前体溶液和聚酰亚胺膜。

[0259] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0260] [ 实施例 6]

[0261] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN2.27g(10 毫摩尔), 并加入 21.16g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在 50℃ 搅拌 2 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx2.11g(7 毫摩尔)和 DNDAx0.91g(3 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且, 按照与实施例 1 同样的方法进行膜化, 得到聚酰亚胺膜。

[0262] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0263] [ 实施例 7]

[0264] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN2.27g(10 毫摩尔), 并加入 21.16g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在 50℃ 搅拌 2 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且, 按照与实施例 1 同样的方法进行膜化, 得到聚酰亚胺膜。

[0265] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0266] [ 实施例 8]

[0267] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN2.27g(10 毫摩尔), 并加入 18.06g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在室温搅拌 1 小时。向该溶液加入 BSA4.07g(20 毫摩尔), 在室温搅拌 3 小时。接着, 慢慢向该溶液加入 PMDA-HS2.24g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且, 按照与实施例 1 同样的方法进行膜化, 得到聚酰亚胺膜。

[0268] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0269] [ 实施例 9]

[0270] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN2.05g(9 毫摩尔)和 PPD0.11g(1 毫摩尔), 并加入 17.45g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在室温搅拌 1 小时。慢慢向该溶液加入 PMDA-HS2.24g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且, 按照与实施例 1 同样的方法进行膜化, 得到聚酰亚胺膜。

[0271] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0272] [ 实施例 10]

[0273] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN2.05g(9 毫摩尔)和 TFMB0.32g(1 毫摩尔), 加入 18.04g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在室温搅拌 1 小时。慢慢向该溶液加入 PMDA-HS2.24g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且, 按照与实施例 1 同样的方法进行膜化, 得到聚酰亚胺膜。

[0274] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-1 所示。

[0275] [ 实施例 11]

[0276] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 4-APTP3.46g(10 毫摩尔), 并加入 25.29g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在 50℃ 搅拌 2 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时, 得

到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且,按照与实施例 1 同样的方法进行膜化,得到聚酰亚胺膜。

[0277] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 4-2 所示。

[0278] [ 实施例 12]

[0279] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN2.27g(10 毫摩尔),并加入 21.16g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%,在 50℃ 搅拌 2 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。向该溶液加入 BSA4.07g(20 毫摩尔),搅拌 12 小时。并且,按照与实施例 1 同样的方法进行膜化,得到聚酰亚胺膜。

[0280] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 4-2 所示。

[0281] [ 实施例 13]

[0282] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 4-APTP3.46g(10 毫摩尔),并加入 36.72g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 15 质量%,在 50℃ 搅拌 2 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。向该溶液加入 BSA2.03g(10 毫摩尔),搅拌 12 小时。并且,按照与实施例 1 同样的方法进行膜化,得到聚酰亚胺膜。

[0283] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 4-2 所示。

[0284] [ 实施例 14]

[0285] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN1.59g(7 毫摩尔)和 PPD0.32g(3 毫摩尔),并加入 19.85g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%,在室温搅拌 1 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且,按照与实施例 1 同样的方法进行膜化,得到聚酰亚胺膜。

[0286] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 4-2 所示。

[0287] [ 实施例 15]

[0288] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN1.59g(7 毫摩尔)和 TFMB0.96g(3 毫摩尔),并加入 22.59g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%,在室温搅拌 1 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且,按照与实施例 1 同样的方法进行膜化,得到聚酰亚胺膜。

[0289] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 4-2 所示。

[0290] [ 实施例 16]

[0291] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 4-APTP2.42g(7 毫摩尔)和 PPD0.32g(3 毫摩尔),并加入 21.79g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%,在室温搅拌 1 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且,按照与实施例 1 同样的方法进行膜化,得到聚酰亚胺膜。

[0292] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 4-2 所示。

[0293] [ 实施例 17]

[0294] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 DABAN1.59g(7 毫摩尔) 和 PPD0.32g(3 毫摩尔), 并加入 19.75g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在室温搅拌 1 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。向该溶液加入 BSA4.07g(20 毫摩尔), 搅拌 12 小时。并且, 按照与实施例 1 同样的方法进行膜化, 得到聚酰亚胺膜。

[0295] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-2 所示。

[0296] [ 实施例 18]

[0297] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 BABA3.46g(10 毫摩尔), 加入 25.94g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%, 在室温搅拌 1 小时。慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在室温搅拌 6 小时, 得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。并且, 按照与实施例 1 同样的方法进行膜化, 得到聚酰亚胺膜。

[0298] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-2 所示。

[0299] [ 比较例 1 ~ 4]

[0300] 使二胺组分、羧酸组分成为表 4-2 所记载的化学组成, 溶剂 N,N-二甲基乙酰胺的使用量在比较例 1、2 中为分别使单体进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 15 质量%的量、在比较例 3、4 中为分别使单体进料总质量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%的量, 除此之外, 按照与实施例 1 同样的方法得到聚酰亚胺前体溶液和聚酰亚胺膜。

[0301] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定, 得到的结果如表 4-2 所示。

[0302]

【表 4-1】

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
聚酰亚胺前体的化学组成(摩尔%)										
PMDA-HS	100	100						100	100	100
BPDA-H			100							
四羧酸组分				100	100					
顺式/顺式 BTA-H						30				
DNDAdx						70	100			
DNDaxx						100	100	100	90	90
DABAN	100									
二胺组分				100	100					
4-APTP		100	100						10	10
BABA										
PPD										
TFMB										
ODA								200		
甲硅烷基化剂										
BSA										
聚酰亚胺前体溶液组合物的特性										
组合物固体成分浓度(质量%)	14	14	14	14	17	21	20	17	20	20
旋转粘度(Pa·sec)	0.4	39	42	26	0.7	2.9	7.7	0.4	13.1	20.9
对数粘度(dL/g)	0.6	1.58	1.62	1.37	0.44	0.5	0.58	0.4	0.9	0.8
400nm 透光率(%)							43			
聚酰亚胺膜的特性										
400nm 透光率(%)	84	60	80	52	88	74	78	71	82	83
全光线透过率(%)	88	86	86	82	88	86	88	73	87	85
弹性模量(GPa)	4.4	5.7	3.9	5.8	4.6	3.3	4.0	4.0	3.9	3.7
断裂伸长率(%)	35	18	71	4	3	9	4	39	39	32
线膨胀系数(ppm/K)	36	16	44	12	33	49	39	50	46	49
抗弯曲性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剂性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5%重量减少温度(°C)	439	432	468	476	509	515	523	444	453	438

[0303]

【表 4-2】

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
聚酰胺前体的化学组成(摩尔%)												
四羧酸组分	PMDA-HS								100			
	BPDA-H									100		
	酞式/酞式 BTA-H										100	
	DNDAdx											
二胺组分	DNDdxx	100	100	100	100	100	100	100				100
	DABAN	100	100	70	70	70	70	70				
	4-APTP	100	100									
	BABA											100
	PPD				30							
	TFMB					30						
	ODA											
甲硅烷基化剂		200	100						100	100	100	100
聚酰胺前体溶液组合物特性												
组合物固体成分浓度(质量%)	20	21	11	19	22	21	20	24	17	14	22	20
旋转粘度(Pa·sec)	141.0	7.4	1.1	2.9	4.0	1.3	49.5	27	0.3	0.3	2.4	3.5
对数粘度(dL/g)	1.2	0.62	1.07	0.56	0.51	1.04	0.75	1.02	0.56	0.56	0.49	0.62
400nm透光率(%)				43	53							
聚酰胺膜的特性												
400nm透光率(%)	59	77	65	76	83	66	50	86	84	84	75	81
全光线透过率(%)	87	90	89	89	92	90	61	89	88	88	87	88
弹性模量(CPa)	5.8	4.6	6.5	3.8	3.6	4.3	3.5	3.1	2.2	2.2	1.7	2.0
断裂伸长率(%)	4	9	10	7	13	13	6	73	10	10	8	27
线膨胀系数(ppm/K)	22	22	15	44	41	32	24	41	51	52	54	64
抗弯曲性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剂性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5%重量减少温度(°C)	515	514	508	515	506	514	507	522	467	502	504	502

[0304] 由表 4 所示的结果可知：与比较例 1 ~ 4 相比，使用本发明的具有酰胺键的二胺的实施例 1 ~ 18 中，线膨胀系数小、并且耐溶剂性优异。

[0305] 另外,可知:与使用具有一个六元环结构的四羧酸组分的情况相比(实施例1、2),在使用具有两个六元环结构的四羧酸组分的情况下(实施例3)、和使用六元环碳原子因化学键而进一步形成了环的桥环型四羧酸组分的情况下(实施例4、5),5%重量减少温度进一步升高、耐热性更优异。

[0306] 进一步可知:与使用了具有两个六元环结构的四羧酸组分的情况(实施例3)、和使用六元环碳原子因化学键而进一步形成了环的桥环型四羧酸组分的情况(实施例4、5)相比,在使用了DNDA<sub>xx</sub>和DNDA<sub>dx</sub>之类的多脂环·桥环型四羧酸组分的情况下(实施例6、7),5%重量减少温度进一步升高、耐热性更优异。

[0307] 可知:使用甲硅烷基化剂的情况下,断裂伸长率增加、线膨胀系数变小(实施例8、12、13、17)。

[0308] 如上所述,由本发明的聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺具有优异的透光性、抗弯曲性,同时还具有低线膨胀系数、耐溶剂性;本发明的聚酰亚胺膜适用于显示器用途等的无色透明且能够形成微细电路的透明基板。

[0309] [实施例19]

[0310] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入AZDA3.84g(10毫摩尔),并加入34.49g的N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料量(二胺组分和羧酸组分的总量)为15质量%,在50℃搅拌2小时。

[0311] 慢慢向该溶液加入PMDA-HS2.24g(10毫摩尔)。在50℃搅拌6小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0312] 对该聚酰亚胺前体溶液的特性进行测定,得到的结果如表5所示。

[0313] 使用PTFE制膜过滤器对聚酰亚胺前体溶液进行过滤,将过滤后的聚酰亚胺前体溶液涂布于玻璃基板上,在氮气氛下(氧浓度为200ppm以下)直接在玻璃基板上以120℃加热1小时、以150℃加热30分钟、以200℃加热30分钟、然后升温至350℃加热5分钟,从而进行热亚胺化,得到无色透明的聚酰亚胺膜/玻璃层积体。接着,将得到的聚酰亚胺膜/玻璃层积体浸渍于水中后,进行剥离,得到膜厚为约10μm的聚酰亚胺膜。

[0314] 对该聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表5所示。

[0315] [实施例20]

[0316] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入AZDA3.84g(10毫摩尔),并加入27.44g的N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料量(二胺组分和羧酸组分的总量)为20质量%,在50℃搅拌2小时。

[0317] 慢慢向该溶液加入DNDA<sub>xx</sub>3.02g(10毫摩尔)。在50℃搅拌6小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0318] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表5所示。

[0319] [实施例21]

[0320] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入AZDA3.84g(10毫摩尔),并加入27.44g的N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料量(二胺组分和羧酸组分的总量)为20质量%,在50℃搅拌2小时。

[0321] 慢慢向该溶液加入DNDA<sub>dx</sub>3.02g(10毫摩尔)。在50℃搅拌6小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。



[0322] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 5 所示。

[0323] [比较例 5]

[0324] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 ODA2.00g(10 毫摩尔),并加入 16.98g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%,在 50℃ 搅拌 2 小时。

[0325] 慢慢向该溶液加入 PMDA-HS2.24g(10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0326] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 5 所示。

[0327] [比较例 6]

[0328] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 ODA2.00g(10 毫摩尔),并加入 20.08g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%,在 50℃ 搅拌 2 小时。

[0329] 慢慢向该溶液加入 DNDAxx3.02g(10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0330] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 5 所示。

[0331] [比较例 7]

[0332] 在以氮气进行了置换的反应容器中装入 ODA2.00g(10 毫摩尔),并加入 20.08g 的 N,N-二甲基乙酰胺以使单体的进料量(二胺组分和羧酸组分的总量)为 20 质量%,在 50℃ 搅拌 2 小时。

[0333] 慢慢向该溶液加入 DNDAx3.02g(10 毫摩尔)。在 50℃ 搅拌 6 小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体溶液。

[0334] 对该聚酰亚胺前体溶液、聚酰亚胺膜的特性进行测定,得到的结果如表 5 所示。

[0335] 【表 5】

[0336]

		实施例 19	实施例 20	实施例 21	比较例 5	比较例 6	比较例 7
聚酰亚胺前体的化学组成(摩尔%)							
四羧酸成分	PMDA-HS	100			100		
	DNDAxx		100			100	
	DNDAx			100			100
二胺组分	AZDA	100	100	100			
	ODA				100	100	100
聚酰亚胺前体溶液组合物的特性							
组合物的固体成分浓度(质量%)		14	18.5	20	17	20	22
旋转粘度(Pa·sec)		0.3	8.6	10.4	27	3.5	2.4
对数粘度(dL/g)		0.6	0.61	0.8	1.02	0.6	0.5
400nm 透光率(%)		/	52	/	/	/	/
聚酰亚胺膜的特性							
400nm 透光率(%)		76	78	88	86	81	75
全光线透过率(%)		89	86	91	88	88	87
弹性模量(GPa)		3.4	3.3	3.2	3.1	2.0	1.7
断裂伸长率(%)		20	8.4	15	73	8	27
线膨胀系数(ppm/K)		42	49	50	51	64	54
抗弯曲性		○	○	○	○	○	○
耐溶剂性		○	○	○	△	△	△
5%重量减少温度(°C)		492	487	480	467	502	504
氧指数(体积%)		24.4	/	/	21.6	/	/

[0337] 由表 5 所示的结果可知：与比较例 5～7 相比，使用具有所述化学式 (2) 的化学结构的二胺的本发明的实施例 19～21 的线膨胀系数小，并且耐溶剂性、耐热性、阻燃性（氧指数高）优异。

[0338] 另外，可知：通过在四羧酸组分中使用多脂环·桥环型四羧酸组分，400nm 的透光率得以提高。（实施例 20、21）

[0339] 即，由本发明的聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺具有优异的透光性、抗弯曲性，同时还具有低线膨胀系数、耐溶剂性、阻燃性；本发明的聚酰亚胺膜可以适用于显示器用途等的无色透明且能够形成微细电路的透明基板。

[0340] 工业实用性

[0341] 根据本发明，可以提供一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性，进一步兼具低线膨胀系数和优异的耐溶剂性的聚酰亚胺及其前体。此外，根据本发明，还可以提供一种具有透明性、抗弯曲性、高耐热性等优异的特性，进一步兼具低线膨胀系数和优异的耐溶剂性、阻燃性的聚酰亚胺及其前体。由该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺以及聚酰亚胺的透明性高且线膨胀系数低，容易形成微细的电路，还具有耐溶剂性，因此尤其适用于形成显示器用途等的基板。