



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111662473 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010723516.4

(22)申请日 2020.07.24

(71)申请人 浙江道明光电科技有限公司

地址 321300 浙江省金华市永康市经济开发
区东吴路581号

(72)发明人 李祥涛 陈图强 王宏 徐鸿
胡浩亨

(74)专利代理机构 浙江亿维律师事务所 33319
代理人 王乃苍

(51) Int. Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08G 73/10(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括如下制备步骤:S1:取N,N-二甲基乙酰胺溶剂处理后制得N,N-二甲基乙酰胺溶剂A和N,N-二甲基乙酰胺溶剂B;S2:取处理后的二胺固体与N,N-二甲基乙酰胺溶剂A混合,制得混合溶液A;S3:取单酐类化合物与N,N-二甲基乙酰胺溶剂B制得混合溶液B;S4:取处理后二酐固体与混合溶液A制得预处理树脂液,取混合溶液B继续加入反应容器中,制得聚合物溶液;S5:将聚合物溶液涂覆于玻璃板上,烘干后得到聚酰亚胺薄膜。本发明最终制得的无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数处于较低的范围,从而能更好的控制产品的质量,满足更高端产业需求。

1. 一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:包括如下制备步骤:

S1:取N,N-二甲基乙酰胺溶剂置于旋转蒸发仪中进行脱水纯化处理,脱水纯化处理完成后分别倒入两个干燥的玻璃烧瓶内制得N,N-二甲基乙酰胺溶剂A和N,N-二甲基乙酰胺溶剂B,静置备用;

S2:取二胺固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后取X重量份的二胺固体与Z重量份的N,N-二甲基乙酰胺溶剂A混合,充分搅拌5~30分钟,直至二胺固体完全溶化,制得混合溶液A;

S3:取单酐类化合物与N,N-二甲基乙酰胺溶剂B按照0.05:1~0.3:1重量份比例混合,制得混合溶液B;

S4:取二酐固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后,取Y重量份的二酐固体与上述混合溶液A投入反应容器中,充分搅拌5~24小时,制得预处理树脂液,取上述混合溶液B继续加入反应容器中,继续搅拌1-5小时,使聚合反应充分进行,其中混合溶液B、预处理树脂液的重量份比例为0.5:100~5:100,制得粘度系数为5000~70000mPa·s的聚合物溶液;

S5:将上述聚合物溶液均匀涂覆于玻璃板上,先加热至120℃并保持30~50分钟,随后以5~15℃的梯度逐步升温至220℃,然后烘干30~50分钟,最后升温至310℃并保持30~45分钟,最终得到厚度为50~100μm的无色透明聚酰亚胺薄膜。

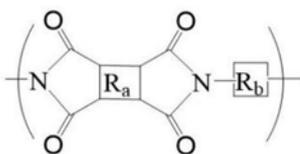
2. 根据权利要求1所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:在所述步骤S2、S4中,所述X重量份二胺固体、Y重量份二酐固体和Z重量份N,N-二甲基乙酰胺溶剂A满足如下公式: $1/20 \leq \frac{X+Y}{Z} \leq 1/4$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:所述单酐类化合物包含乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:在所述步骤S1中,所述N,N-二甲基乙酰胺溶剂经过脱水纯化处理后,其含水量为0-0.05%。

5. 根据权利要求1所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:在所述步骤S2、S4中,所述二酐固体和所述二胺固体的摩尔数之比为0.95:1~1.05:1。

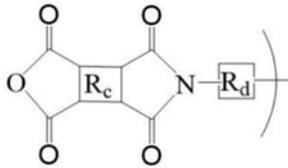
6. 根据权利要求1所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:所述无色透明聚酰亚胺薄膜的分子链中包含式1重复单元结构,所述式1重复单元结构如下:



式 1

其中, R_a 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_b 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

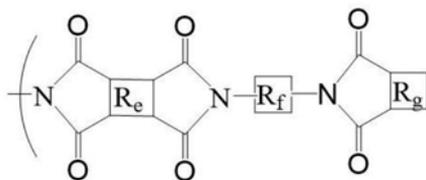
7. 根据权利要求1所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中包含式2单元结构,所述式2单元结构如下:



式 2

其中, R_c 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_d 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

8. 根据权利要求7所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中还包含式3单元结构,所述式3单元结构如下:



式 3

其中, R_e 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_f 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种, R_g 为乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于:所述无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数<2。

一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰亚胺薄膜领域,尤其涉及一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 目前柔性显示屏行业发展迅猛,诸多面板厂家纷纷开展柔性显示屏项目。聚酰亚胺是柔性显示屏的关键材料,而黄色指数是聚酰亚胺薄膜材料的重要指标。聚酰亚胺材料大多是由二胺和二酐聚合而成的,但二胺残基容易受高温影响,从而使得聚酰亚胺薄膜受热致黄。因此,超低黄色指数的无色透明聚酰亚胺薄膜的制备技术仍待进一步改善。

发明内容

[0003] 本发明针对现有技术中存在的聚酰亚胺中的二胺残基容易受热致黄等缺陷,提供了新的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明通过以下技术方案实现:

[0005] 一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括如下制备步骤:

[0006] S1:取N,N-二甲基乙酰胺溶剂置于旋转蒸发仪中进行脱水纯化处理,脱水纯化处理完成后分别倒入两个干燥的玻璃烧瓶内制得N,N-二甲基乙酰胺溶剂A和N,N-二甲基乙酰胺溶剂B,静置备用;

[0007] S2:取二胺固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后取X重量份的二胺固体与Z重量份的N,N-二甲基乙酰胺溶剂A混合,充分搅拌5~30分钟,直至二胺固体完全溶化,制得混合溶液A;

[0008] S3:取单酐类化合物与N,N-二甲基乙酰胺溶剂B按照0.05:1~0.3:1重量份比例混合,制得混合溶液B;

[0009] S4:取二酐固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后,取Y重量份的二酐固体与上述混合溶液A投入反应容器中,充分搅拌5~24小时,制得预处理树脂液,取上述混合溶液B继续加入反应容器中,继续搅拌1-5小时,使聚合反应充分进行,其中混合溶液B、预处理树脂液的重量份比例为0.5:100~5:100,制得粘度系数为5000~70000mPa·s的聚合物溶液;

[0010] S5:将上述聚合物溶液均匀涂覆于玻璃板上,先加热至120℃并保持30~50分钟,随后以5~15℃的梯度逐步升温至220℃,然后烘干30~50分钟,最后升温至310℃并保持30~45分钟,最终得到厚度为50~100μm的无色透明聚酰亚胺薄膜。

[0011] 在本发明的步骤S1中,N,N-二甲基乙酰胺溶剂中含有部分水分,采用旋转蒸发仪进行减压蒸馏,从而制得较高纯度的N,N-二甲基乙酰胺溶剂A和N,N-二甲基乙酰胺溶剂B,避免水分干扰后续的聚合反应。

[0012] 在本发明的步骤S2中,二胺固体是生产聚酰亚胺的重要单体,需具备非常高的纯度,采用升华器进行纯化处理,能制得高纯度的二胺固体。二胺固体加入N,N-二甲基乙酰胺

溶剂A中,在充分搅拌后二胺固体均匀分散在N,N-二甲基乙酰胺溶剂A中,有助于后续聚合反应充分完全。

[0013] 在本发明的步骤S3中,将单酐类化合物完全溶于N,N-二甲基乙酰胺溶剂B中,有助于后续反应的充分进行。

[0014] 在本发明的步骤S4中,二酐固体是生产聚酰亚胺的另一重要单体,采用升华器进行纯化处理,能制得高纯度的二酐固体。二酐固体加入混合溶液A中并充分搅拌,促使二酐固体与二胺固体充分进行聚合反应。在二酐固体与二胺固体的聚合反应结束前,再加入含单酐类化合物的混合溶液B,从而引入其他基团,将预处理树脂液中的分子链末端多余的氨基反应掉,从而减弱聚合物溶液中氨基的高温黄变效应。

[0015] 在本发明的步骤S5中,采用梯度的加热固化工序,能确保无色透明聚酰亚胺薄膜充分固化,提高成膜均匀性,降低表面缺陷率。

[0016] 本发明在聚合反应结束前继续添加单酐类化合物,从而引入其他基团,使二胺固体中残余的氨基基团转化为不受热影响的基团,从根本上解决无色透明聚酰亚胺薄膜黄色指数偏高的问题。

[0017] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,在所述步骤S2、S4中,所述X重量份二胺固体、Y重量份二酐固体和Z重量份N,N-二甲基乙酰胺溶剂A满足如下公式:
$$1/20 \leq \frac{X+Y}{Z} \leq 1/4。$$

[0018] 本发明采用上述比例的组分制备预处理树脂液,能提高聚合反应过程中分子碰撞聚合的成功率,从而合成较高分子量的聚合物,进一步提高后期涂覆工艺的生产效率。

[0019] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,所述单酐类化合物包含乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种。

[0020] 本发明采用上述的单酐类化合物能够更好的将乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种引入到聚合反应中。

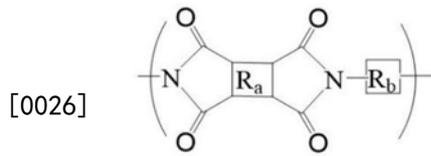
[0021] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,在所述步骤S1中,所述N,N-二甲基乙酰胺溶剂经过脱水纯化处理后,其含水量为0-0.05%。

[0022] N,N-二甲基乙酰胺溶剂经过脱水纯化处理后获得极高的纯度,能够避免聚合物溶液中出现水解的状况。

[0023] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,在所述步骤S2、S4中,所述二酐固体和所述二胺固体的摩尔数之比为0.95:1~1.05:1。

[0024] 本发明中的二酐固体和二胺固体采用以上摩尔比进行配制,使得聚合反应时二酐固体和二胺固体的数量相当,最大程度降低单体的残余量,确保聚合物能获得较高的分子量。

[0025] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的分子链中包含式1重复单元结构,所述式1重复单元结构如下:

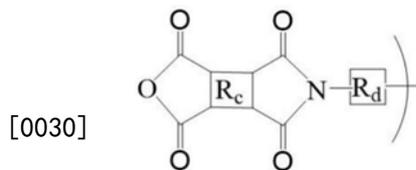


式 1

[0027] 其中, R_a 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_b 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

[0028] 本发明最终制得的无色透明聚酰亚胺薄膜的分子链中包含式1的重复单元结构,打破了无色透明聚酰亚胺薄膜中的共轭体系,克服了传统聚酰亚胺中存在电荷转移络合物的问题,从而使聚酰亚胺薄膜呈现无色透明状。

[0029] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中包含式2单元结构,所述式2单元结构如下:

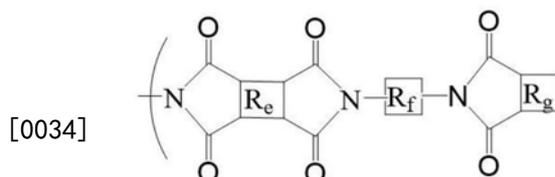


式 2

[0031] 其中, R_c 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_d 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

[0032] 本发明制得的预处理树脂液中含有式2单元结构,打破了预处理树脂液中的共轭体系,避免最终制得的无色透明聚酰亚胺薄膜中存在电荷转移络合物的问题。

[0033] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中还包含式3单元结构,所述式3单元结构如下:



式 3

[0035] 其中, R_e 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环

[2.2.2] 辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_f 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二甲胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二甲胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种, R_g 为乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种或几种。

[0036] 本发明制得的预处理树脂液中含有式3单元结构,通过引入式3单元结构体系从而降低预处理树脂液中裸露氨基的含量,由于裸露氨基受加热高温影响容易使聚合物呈黄色,因此引入式3单元结构体系能极大程度降低最终制得的无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数。

[0037] 作为优选,上述所述的一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数 <2 。

[0038] 本发明最终制得的无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数处于较低的范围,从而能更好的控制产品的质量,满足更高端产业需求。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细描述,但它们不是对本发明的限制:

[0040] 实施例1

[0041] 一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括如下制备步骤:

[0042] S1:取N,N-二甲基乙酰胺溶剂置于旋转蒸发仪中进行脱水纯化处理,脱水纯化处理完成后分别倒入两个干燥的玻璃烧瓶内制得N,N-二甲基乙酰胺溶剂A和N,N-二甲基乙酰胺溶剂B,静置备用;

[0043] S2:取二胺固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后取X重量份的二胺固体与Z重量份的N,N-二甲基乙酰胺溶剂A混合,充分搅拌5分钟,直至二胺固体完全溶化,制得混合溶液A;

[0044] S3:取单酐类化合物与N,N-二甲基乙酰胺溶剂B按照0.05:1重量份比例混合,制得混合溶液B;

[0045] S4:取二酐固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后,取Y重量份的二酐固体与上述混合溶液A投入反应容器中,充分搅拌5小时,制得预处理树脂液,取上述混合溶液B继续加入反应容器中,继续搅拌1小时,使聚合反应充分进行,其中混合溶液B、预处理树脂液的重份比例为0.5:100,制得粘度系数为5000mPa·s的聚合物溶液;

[0046] S5:将上述聚合物溶液均匀涂覆于玻璃板上,先加热至120℃并保持30分钟,随后以5℃的梯度逐步升温至220℃,然后烘干30分钟,最后升温至310℃并保持30分钟,最终得到厚度为50μm的无色透明聚酰亚胺薄膜。

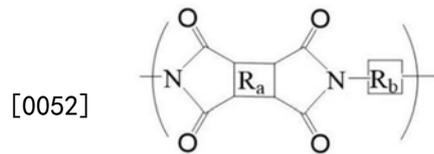
[0047] 作为优选,在所述步骤S2、S4中,所述X重量份二胺固体、Y重量份二酐固体和Z重量份N,N-二甲基乙酰胺溶剂A满足如下公式:
$$\frac{X+Y}{Z} = 1/20。$$

[0048] 作为优选,所述单酐类化合物包含乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种。

[0049] 作为优选,在所述步骤S1中,所述N,N-二甲基乙酰胺溶剂经过脱水纯化处理后,其含水量为0。

[0050] 作为优选,在所述步骤S2、S4中,所述二酐固体和所述二胺固体的摩尔数之比为0.95:1。

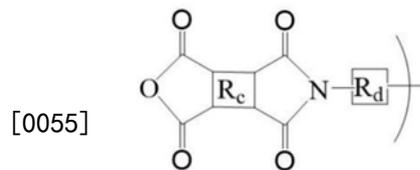
[0051] 作为优选,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的分子链中包含式1重复单元结构,所述式1重复单元结构如下:



式 1

[0053] 其中, R_a 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_b 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

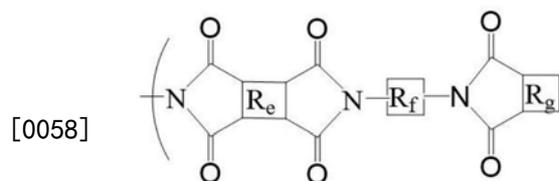
[0054] 作为优选,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中包含式2单元结构,所述式2单元结构如下:



式 2

[0056] 其中, R_c 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_d 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

[0057] 作为优选,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中还包含式3单元结构,所述式3单元结构如下:



式 3

[0059] 其中, R_e 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残

基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_f 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二甲胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二甲胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种, R_g 为乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种或几种。

[0060] 作为优选,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数 <2 。

[0061] 实施例2

[0062] 一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括如下制备步骤:

[0063] S1:取N,N-二甲基乙酰胺溶剂置于旋转蒸发仪中进行脱水纯化处理,脱水纯化处理完成后分别倒入两个干燥的玻璃烧瓶内制得N,N-二甲基乙酰胺溶剂A和N,N-二甲基乙酰胺溶剂B,静置备用;

[0064] S2:取二胺固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后取X重量份的二胺固体与Z重量份的N,N-二甲基乙酰胺溶剂A混合,充分搅拌30分钟,直至二胺固体完全溶化,制得混合溶液A;

[0065] S3:取单酐类化合物与N,N-二甲基乙酰胺溶剂B按照0.3:1重量份比例混合,制得混合溶液B;

[0066] S4:取二酐固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后,取Y重量份的二酐固体与上述混合溶液A投入反应容器中,充分搅拌24小时,制得预处理树脂液,取上述混合溶液B继续加入反应容器中,继续搅拌5小时,使聚合反应充分进行,其中混合溶液B、预处理树脂液的重量份比例为5:100,制得粘度系数为70000mPa·s的聚合物溶液;

[0067] S5:将上述聚合物溶液均匀涂覆于玻璃板上,先加热至120℃并保持50分钟,随后以15℃的梯度逐步升温至220℃,然后烘干50分钟,最后升温至310℃并保持45分钟,最终得到厚度为100 μ m的无色透明聚酰亚胺薄膜。

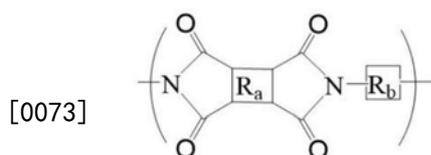
[0068] 作为优选,在所述步骤S2、S4中,所述X重量份二胺固体、Y重量份二酐固体和Z重量份N,N-二甲基乙酰胺溶剂A满足如下公式: $\frac{X+Y}{Z} = 1/4$ 。

[0069] 作为优选,所述单酐类化合物包含乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种。

[0070] 作为优选,在所述步骤S1中,所述N,N-二甲基乙酰胺溶剂经过脱水纯化处理后,其含水量为0.05%。

[0071] 作为优选,在所述步骤S2、S4中,所述二酐固体和所述二胺固体的摩尔数之比为1.05:1。

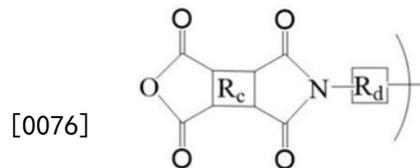
[0072] 作为优选,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的分子链中包含式1重复单元结构,所述式1重复单元结构如下:



式1

[0074] 其中, R_a 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_b 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

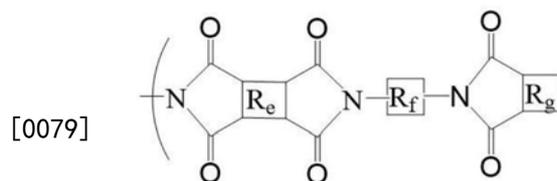
[0075] 作为优选,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中包含式2单元结构,所述式2单元结构如下:



式2

[0077] 其中, R_c 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_d 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

[0078] 作为优选,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中还包含式3单元结构,所述式3单元结构如下:



式3

[0080] 其中, R_e 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_f 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种, R_g 为乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种或几种。

[0081] 作为优选,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数 <2 。

[0082] 实施例3

[0083] 一种低黄色指数无色透明聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括如下制备步骤:

[0084] S1:取N,N-二甲基乙酰胺溶剂置于旋转蒸发仪中进行脱水纯化处理,脱水纯化处理完成后分别倒入两个干燥的玻璃烧瓶内制得N,N-二甲基乙酰胺溶剂A和N,N-二甲基乙酰胺

胺溶剂B,静置备用;

[0085] S2:取二胺固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后取X重量份的二胺固体与Z重量份的N,N-二甲基乙酰胺溶剂A混合,充分搅拌15分钟,直至二胺固体完全溶化,制得混合溶液A;

[0086] S3:取单酐类化合物与N,N-二甲基乙酰胺溶剂B按照0.15:1重量份比例混合,制得混合溶液B;

[0087] S4:取二酐固体置于升华器中进行纯化处理,纯化处理完成后,取Y重量份的二酐固体与上述混合溶液A投入反应容器中,充分搅拌12小时,制得预处理树脂液,取上述混合溶液B继续加入反应容器中,继续搅拌3小时,使聚合反应充分进行,其中混合溶液B、预处理树脂液的重量份比例为2.5:100,制得粘度系数为35000mPa·s的聚合物溶液;

[0088] S5:将上述聚合物溶液均匀涂覆于玻璃板上,先加热至120℃并保持40分钟,随后以10℃的梯度逐步升温至220℃,然后烘干40分钟,最后升温至310℃并保持40分钟,最终得到厚度为80μm的无色透明聚酰亚胺薄膜。

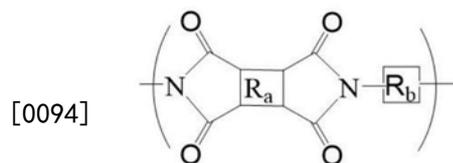
[0089] 作为优选,在所述步骤S2、S4中,所述X重量份二胺固体、Y重量份二酐固体和Z重量份N,N-二甲基乙酰胺溶剂A满足如下公式: $\frac{X+Y}{Z} = 1/12$ 。

[0090] 作为优选,所述单酐类化合物包含乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种。

[0091] 作为优选,在所述步骤S1中,所述N,N-二甲基乙酰胺溶剂经过脱水纯化处理后,其含水量为0.02%。

[0092] 作为优选,在所述步骤S2、S4中,所述二酐固体和所述二胺固体的摩尔数之比为1:1。

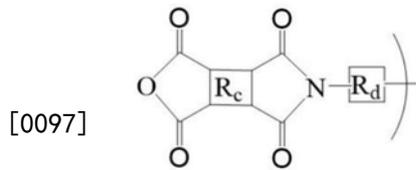
[0093] 作为优选,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的分子链中包含式1重复单元结构,所述式1重复单元结构如下:



式1

[0095] 其中,R_a为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环-α-环戊酮-α'-螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种,R_b为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-二氨基二苯砜残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

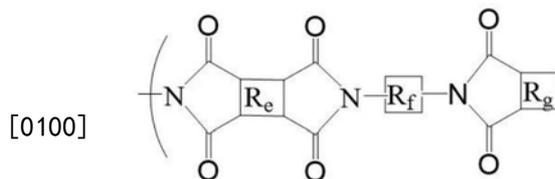
[0096] 作为优选,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中包含式2单元结构,所述式2单元结构如下:



式 2

[0098] 其中, R_c 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_d 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种。

[0099] 作为优选,在所述步骤S4中,所述预处理树脂液的分子链中还包含式3单元结构,所述式3单元结构如下:



式 3

[0101] 其中, R_e 为环丁烷残基、环戊烷残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯残基、二苯砜残基、降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2'-降冰片烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐残基、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐残基中的一种或几种, R_f 为1,4-环己二甲胺残基、1,3-环己二胺残基、1,3-环己二甲胺残基、降冰片烷二甲胺残基、1,4-环己二胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基、3,3'-二氨基二苯砜残基、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺残基、4,4'-(六氟异丙叉基)二苯胺残基中的一种或几种, R_g 为乙烷残基、丙烷残基、环丙烷残基、环丁烷残基、环戊烷残基、环己烷残基、1,2-苯残基中的一种或几种。

[0102] 作为优选,所述无色透明聚酰亚胺薄膜的黄色指数 <2 。

[0103] 实施例4

[0104] 取上述各实施例得到的无色透明聚酰亚胺薄膜,取现有的KOLON A-50-0型号聚酰亚胺薄膜作为对比例,进行透光率、黄色指数的测试,其中透光率测试参照ASTM D1003标准进行测试,黄色指数测试参照ASTM E313标准进行测试。

[0105] 本发明各实施例得到的无色透明聚酰亚胺薄膜和对比例性能参数参见表1:

[0106] 表1

[0107]

样品	透光率	黄色指数
实施例1	90.2	1.5
实施例2	91.1	1.4
实施例3	90.9	1.6
对比例1	89.1	2.6

[0108] 总之,以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利的范围所作的均

等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。