



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115725177 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 20

(21) 申请号 202211046738.2

(22) 申请日 2022.08.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115725177 A

(43) 申请公布日 2023.03.03

(30) 优先权数据  
10-2021-0115990 2021.08.31 KR

(73) 专利权人 爱思开迈克沃有限公司  
地址 韩国京畿道  
专利权人 爱思开迈克沃解决方案有限公司

(72) 发明人 金善焕 吴大成 徐允喜 李辰雨

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
专利代理师 徐婕超

(51) Int. Cl.

C08L 79/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 7/046 (2020.01)

C08G 73/14 (2006.01)

G09F 9/33 (2006.01)

G09F 9/35 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112457514 A, 2021.03.09

审查员 李细珍

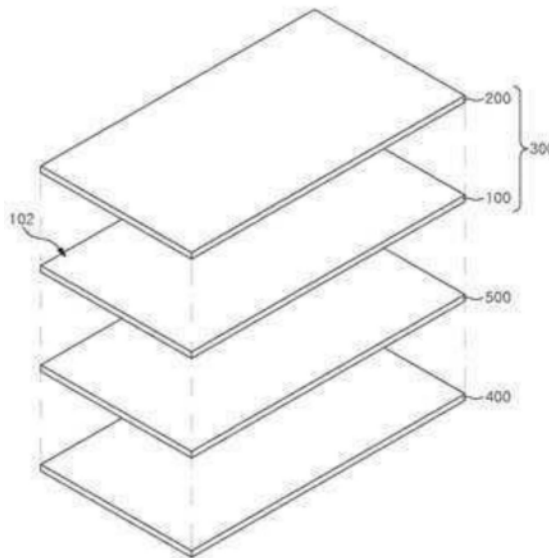
权利要求书2页 说明书27页 附图2页

(54) 发明名称

聚酰胺-酰亚胺基膜、其制备方法、以及包括其的复合膜和显示装置

(57) 摘要

本发明提供了一种聚酰胺-酰亚胺基膜,其包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并具有如下等式1表示的0.8至1.25的rSE值,因此,其在对硬涂层的附着力以及对紫外线光源的耐光性方面均表现优异,本发明还提供了该聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法,以及包括该聚酰胺-酰亚胺基膜的复合膜和显示装置。<等式1> $rSE = SE1/SE2$ 在等式1中,SE1是膜第一面的表面能(达因),SE2是膜第二面的表面能(达因)。



1. 一种聚酰胺-酰亚胺基膜,其中,所述的聚酰胺-酰亚胺基膜包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如以下等式1表示的0.8至1.05的rSE值:

$$\langle \text{等式1} \rangle rSE = SE1/SE2$$

在等式1中,SE1是膜第一面的表面能,SE2是膜第二面的表面能;所述表面能的单位是达因;

并且聚酰胺-酰亚胺基聚合物包括摩尔比为2:98至70:30的酰亚胺基重复单元和酰胺基重复单元;

所述的聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法包括:

在有机溶剂中聚合二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物,以制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液,然后将分散在有机溶剂中的填料添加到上述聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液中;

流延溶液,然后干燥以制备凝胶片;和

对凝胶片进行热处理,

其中,所述方法包括在流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液之前,在0°C至25°C的温度和120rpm至500rpm的转速下搅拌所述聚合物溶液;

其中,溶解在有机溶剂中的填料的直径D50为50nm至1000nm,在溶液搅拌后,聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液中包含的填料的直径D50为500nm至3000nm。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺基膜,其中,SE1为35达因至60达因,并且SE2为35达因至60达因。

3. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺基膜,其具有如以下等式2表示的8°或更低的dAp值,并具有如以下等式3表示的13°或更低的dAd值:

$$\langle \text{等式2} \rangle dAp = |Ap2 - Ap1|$$

$$\langle \text{等式3} \rangle dAd = |Ad2 - Ad1|$$

在等式2和等式3中,Ap1为水与膜第一面的接触角,Ap2为水与膜第二面的接触角,Ad1为二碘甲烷与膜第一面的接触角,Ad2为二碘甲烷与膜第二面的接触角;所述接触角的单位是°。

4. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺基膜,其中,水与聚酰胺-酰亚胺基膜第一面的接触角Ap1为60°至83°,水与聚酰胺-酰亚胺基膜第二面的接触角Ap2为60°至85°,二碘甲烷与聚酰胺-酰亚胺基膜第一面的接触角Ad1为30°至50°,二碘甲烷与聚酰胺-酰亚胺基膜第二面的接触角Ad2为30°至55°。

5. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺基膜,其中,聚酰胺-酰亚胺基膜包括选自由蓝色颜料和紫外线吸收剂组成的组中的至少一种。

6. 一种聚酰胺-酰亚胺基复合膜,其包括根据权利要求1-5任一项所述的聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层,其中,聚酰胺-酰亚胺基膜包括聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如以下等式1表示的0.8至1.05的rSE值,

$$\langle \text{等式1} \rangle rSE = SE1/SE2$$

在等式1中,SE1是聚酰胺-酰亚胺基膜第一面的表面能,SE2是聚酰胺-酰亚胺基膜第二面的表面能;所述表面能的单位是达因。

7. 根据权利要求6所述的聚酰胺-酰亚胺基复合膜,其中,功能层还包括硬涂层,当其进行划格试验时,聚酰胺-酰亚胺基膜和硬涂层之间的附着力为5B或更大,并且当用波长为

340nm的紫外线以 $0.63\text{W}/\text{m}^2$ 的剂量和 $60^\circ\text{C}$ 的温度照射聚酰胺-酰亚胺基膜72小时,然后进行划格试验时,聚酰胺-酰亚胺基膜和硬涂层之间的附着力为4B或更大。

8.一种显示装置,包括显示单元;以及设置在显示单元上的覆盖窗,其中,覆盖窗包括根据权利要求1-5任一项所述的聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层,并且聚酰胺-酰亚胺基膜包括聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并具有如以下等式1表示的0.8至1.05的rSE值:

$$\langle \text{等式1} \rangle r\text{SE} = \text{SE1}/\text{SE2}$$

在等式1中,SE1是聚酰胺-酰亚胺基膜第一面的表面能,SE2是聚酰胺-酰亚胺基膜第二面的表面能;所述表面能的单位是达因。

9.一种聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法,其中,

所述的聚酰胺-酰亚胺基膜包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如以下等式1表示的0.8至1.05的rSE值:

$$\langle \text{等式1} \rangle r\text{SE} = \text{SE1}/\text{SE2}$$

在等式1中,SE1是膜第一面的表面能,SE2是膜第二面的表面能;所述表面能的单位是达因;

并且聚酰胺-酰亚胺基聚合物包括摩尔比为2:98至70:30的酰亚胺基重复单元和酰胺基重复单元;

所述的制备方法包括:

在有机溶剂中聚合二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物,以制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液,然后将分散在有机溶剂中的填料添加到上述聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液中;

流延溶液,然后干燥以制备凝胶片;和

对凝胶片进行热处理,

其中,所述方法包括在流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液之前,在 $0^\circ\text{C}$ 至 $25^\circ\text{C}$ 的温度和120rpm至500rpm的转速下搅拌所述聚合物溶液;

其中,溶解在有机溶剂中的填料的直径D50为50nm至1000nm,在溶液搅拌后,聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液中包含的填料的直径D50为500nm至3000nm。

## 聚酰胺-酰亚胺基膜、其制备方法、以及包括其的复合膜和显示装置

### 技术领域

[0001] 本实施方案涉及一种聚酰胺-酰亚胺基膜、其制备方法、以及包括其的复合膜和显示装置。

### 背景技术

[0002] 聚酰亚胺基树脂,如聚(酰胺-酰亚胺)(PAI),具有优异的耐磨擦性、耐热性和耐化学性。因此,它们被用于初级电绝缘、涂料、粘合剂、挤出用树脂、耐热涂料、耐热板、耐热粘合剂、耐热纤维和耐热膜等应用。

[0003] 聚酰亚胺应用于各个领域。例如,聚酰亚胺被制成粉末形式并用作金属或磁性导线的涂层。根据应用情况,其可与其他添加剂混合。此外,聚酰亚胺与含氟聚合物一起用作装饰和防腐的油漆。它还起到将含氟聚合物粘合到金属基板上的作用。此外,聚酰亚胺可用于涂覆厨具,凭借其耐热性和耐化学性用作气体分离膜,并且在天然气井中用于过滤二氧化碳、硫化氢和杂质等污染物。

[0004] 近年来,聚酰亚胺以膜形式发展起来,这种膜价格便宜,并且具有优异的光学、机械和热学特性。这种聚酰亚胺基膜可以应用于有机发光二极管(OLEDs)或液晶显示器(LCDs)等显示材料,并且如果实现延迟性能,则可以应用于抗反射膜、补偿膜和延迟膜。

[0005] 当这种聚酰亚胺基膜应用于覆盖窗或显示装置时,应附着硬涂层以提高膜的表面硬度,并且制造的显示装置不可避免地暴露于紫外线光源的环境中使用。

[0006] 因此,开发一种具有改进的对硬涂层的附着力和对紫外线光源的耐光性的膜的需求一直存在。

### 发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本实施方案的目的是提供一种在对硬涂层的附着力和对紫外线光源的耐光性方面均优异的聚酰胺-酰亚胺基膜,其制备方法,以及包括其的复合膜及显示装置。

[0009] 问题的解决方案

[0010] 一实施方案提供了一种聚酰胺-酰亚胺基膜,其包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并具有如下等式1表示的0.8至1.25的rSE值。

[0011] <等式1> $rSE = SE1/SE2$

[0012] 在等式1中,SE1是膜第一面的表面能(达因),且SE2是膜第二面的表面能(达因)。

[0013] 另一实施方案提供了一种聚酰胺-酰亚胺基复合膜,其包括聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层,其中聚酰胺-酰亚胺基膜包括聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如上述等式1表示的0.8至1.25的rSE值。

[0014] 又一实施方案提供了一种显示装置,其包括显示单元;以及设置在显示单元上的覆盖窗,其中覆盖窗包括聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层,并且聚酰胺-酰亚胺基膜包括聚酰

胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如上述等式1表示的0.8至1.25的rSE值。

[0015] 一实施方案提供了一种聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法,其包括以下步骤:在有机溶剂中聚合二胺化合物、二酐化合物和二胺基化合物以制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液;流延溶液,然后将其干燥以制备凝胶片;以及对凝胶片进行热处理,其中该方法包括在流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液之前,搅拌该溶液。

[0016] 本发明的有益效果

[0017] 由于根据本实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜具有预定范围内的rSE值,因此其表现出优异的耐光性,外观质量均匀,并且其可以具有优异的机械性能和光学性能。

[0018] 特别是,一旦制备了聚酰胺-酰亚胺基膜,就对其进行后处理,例如对功能层如硬涂层,进行层压的步骤以赋予例如抗指纹、防静电、防散射和增强附着力的功能。在这种情况下,可以获得与功能层附着力极佳的聚酰胺-酰亚胺基膜。

[0019] 由于根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值被控制在特定范围内,因此可以增强应用了该膜的最终产品例如显示装置的覆盖窗或显示装置的质量可靠性和产品成品率。

## 附图说明

[0020] 图1是根据一实施方案的显示装置的示意性分解图;

[0021] 图2是根据一实施方案的显示装置的示意性立体图;

[0022] 图3是根据一实施方案的显示装置的示意性截面图;

[0023] 图4是根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法的示意性流程图。

## 具体实施方式

[0024] 实施本发明的最佳方式

[0025] 在下文中,将参考附图详细描述本实施方案,使得本发明所属领域的技术人员可以容易地实施它们。然而,这些实施方案可以以许多不同的方式来实施,并且不限于这里所描述的那些。

[0026] 在本说明书通篇中,在提及每个膜、窗、面板、层等形成在另一膜、窗、面板、层等“上”或“下”的情况下时,其不仅意味着一个元件直接形成在另一元件之上或之下,而且意味着一个元件间接形成在另一元件之上或之下,而其它元件介于它们之间。另外,关于每个元件的术语“上”或“下”可以参照附图。为了便于描述,附图中的各个元件的尺寸可能被夸大地描绘,并且不表示实际尺寸。此外,在整个说明书中,相同的附图标记表示相同的元件。

[0027] 在整个本说明书中,当一部件被称为“包括”一元件时,应当理解,可以包括其它元件,而不是排除其它元件,除非另外特别说明。

[0028] 在本说明书中,单数表达解释为涵盖上下文中解释的单数或复数,除非另有说明。

[0029] 此外,除非另外指明,否则本文所用的与组分的量、反应条件等相关的所有数字和表达应理解为由术语“约”修饰。

[0030] 术语第一、第二等在本文中用于描述各种元件,并且这些元件不应受这些术语的限制。这些术语仅用于区分一个元件与另一个元件。

[0031] 此外,如本文所用的术语“取代的”意指被至少一个选自以下取代基组成的组取

代:氘、-F、-Cl、-Br、-I、羟基、氰基、硝基、氨基、脞基、胍基、脲基、酯基、酮基、羧基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的脂环族有机基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。以上列举的取代基可以彼此连接以形成环。

[0032] 聚酰胺-酰亚胺基膜

[0033] 一实施方案提供了一种聚酰胺-酰亚胺基膜,其具有预定范围内的rSE值,由此其在与功能层的附着力以及对UV光源的耐光性方面均表现优异,并且可以提高最终产品的质量可靠性和产品成品率。

[0034] 根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物。

[0035] 聚酰胺-酰亚胺基膜具有如以下等式1表示的0.8至1.25的rSE值。

[0036] <等式1> $rSE = SE1/SE2$

[0037] 在等式1中,SE1是膜第一面的表面能(达因),SE2是膜第二面的表面能(达因)。

[0038] 图3是根据一实施方案的显示装置的示意性截面图。具体地,图3示出了聚酰胺-酰亚胺基膜(100),其包括第一面(101)和与第一面(101)相对的第二面(102)。

[0039] 第一面可以是在制备聚酰胺-酰亚胺基膜的过程中与用于流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的流延体直接接触的一面。具体地,第一面可以是与流延体接触的带一面,例如,流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液时的带。

[0040] 第二面可以是在制备聚酰胺-酰亚胺基膜的过程中不与用于流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的流延体直接接触的一面。具体地,第二面可以是在流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液时与空气接触的空气一面。

[0041] 具体地,由等式1表示的聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值可以是0.8或更大、0.85或更大、0.90或更大、0.92或更大、0.93或更大、0.95或更大、或0.96或更大,并且可以是1.25或更小、1.20或更小、1.15或更小、1.12或更小、1.10或更小、1.08或更小、1.07或更小、1.05或更小、或1.03或更小。

[0042] 由于聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值被控制在上述范围内,当进行例如层压功能层的步骤的后处理时,对功能层的附着力增强;因此,可以显著减少当其应用于产品时的层间的分层现象。

[0043] 另一方面,如果根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值在上述范围之外,则其对功能层的附着力下降,特别是,一旦形成功能层后并暴露于紫外线时,其附着力可能急剧下降。因此,其质量可靠性下降,导致产品缺陷率高。

[0044] 聚酰胺-酰亚胺基膜可以具有35达因至60达因的SE1。

[0045] SE1是聚酰胺-酰亚胺基膜的第一面的表面能。具体地,其可以是聚酰胺-酰亚胺基膜的带一面的表面能。

[0046] 具体地,聚酰胺-酰亚胺基膜的SE1可以为35达因或更高、38达因或更高、40达因或更高、41达因或更高,并且可以为60达因或更低、55达因或更低、50达因或更低、47达因或更低、或45达因或更低。

[0047] 聚酰胺-酰亚胺基膜可以具有35达因至60达因的SE2。

[0048] SE2是聚酰胺-酰亚胺基膜的第二面的表面能。具体地,它可以是聚酰胺-酰亚胺基膜的空气一面的表面能。

[0049] 具体地,聚酰胺-酰亚胺基膜的SE2可以是35达因或更高、38达因或更高、40达因或更高、或41达因或更高,并且可以是60达因或更低、55达因或更低、50达因或更低、或46达因或更低。

[0050] 聚酰胺-酰亚胺基膜具有如以下等式2表示的 $8^\circ$ 或更低的dAp值。

[0051]  $\langle\text{等式2}\rangle dAp(^{\circ}) = |Ap2 - Ap1|$

[0052] 在等式2中,Ap1是水与膜的第一面的接触角( $^\circ$ ),Ap2是水与膜的第二面的接触角( $^\circ$ )。

[0053] 例如,Ap1可以是水与膜的带一面的接触角( $^\circ$ ),Ap2可以是水与膜的空气一面的接触角( $^\circ$ )。

[0054] 具体地,dAp值可以是 $7.5^\circ$ 或更低、 $7^\circ$ 或更低、 $6.5^\circ$ 或更低、 $6^\circ$ 或更低、或 $5.5^\circ$ 或更低,并且可以是 $0^\circ$ 或更高、或 $0.1^\circ$ 或更高。

[0055] 水与聚酰胺-酰亚胺基膜的第一面的接触角(Ap1)为 $60^\circ$ 至 $83^\circ$ 。

[0056] 具体地,Ap1可以是 $60^\circ$ 或更高、 $63^\circ$ 或更高、 $65^\circ$ 或更高、 $68^\circ$ 或更高、 $70^\circ$ 或更高、 $72^\circ$ 或更高、或 $74^\circ$ 或更高,并且可以是 $83^\circ$ 或更低、 $82^\circ$ 或更低、 $81^\circ$ 或更低、或 $80^\circ$ 或更低。

[0057] 水与聚酰胺-酰亚胺基膜的第二面的接触角(Ap2)为 $60^\circ$ 至 $85^\circ$ 。

[0058] 具体地,Ap2可以是 $60^\circ$ 或更高、 $63^\circ$ 或更高、 $65^\circ$ 或更高、 $67^\circ$ 或更高、 $70^\circ$ 或更高、 $72^\circ$ 或更高、或 $73^\circ$ 或更高,并且也可以是 $85^\circ$ 或更低、 $83^\circ$ 或更低、或 $81^\circ$ 或更低。

[0059] 聚酰胺-酰亚胺基膜具有如以下等式3表示的 $13^\circ$ 或更低的dAd值。

[0060]  $\langle\text{等式3}\rangle dAd(^{\circ}) = |Ad2 - Ad1|$

[0061] Ad1是二碘甲烷与膜的第一面的接触角( $^\circ$ ),Ad2是二碘甲烷与膜的第二面的接触角( $^\circ$ )。

[0062] 例如,Ad1可以是二碘甲烷与膜的带一面的接触角( $^\circ$ ),Ad2可以是二碘甲烷与膜的空气一面的接触角( $^\circ$ )。

[0063] 具体地,dAd值可以是 $12^\circ$ 或更低、 $10^\circ$ 或更低、 $8^\circ$ 或更低、 $7^\circ$ 或更低、 $5^\circ$ 或更低、 $4^\circ$ 或更低、 $3^\circ$ 或更低、或 $2.5^\circ$ 或更低,并且可以是 $0.2^\circ$ 或更高、 $0.3^\circ$ 或更高、或 $0.5^\circ$ 或更高。

[0064] 二碘甲烷与聚酰胺-酰亚胺基膜的第一面的接触角(Ad1)为 $30^\circ$ 至 $50^\circ$ 。

[0065] 具体地,Ad1可以是 $30^\circ$ 或更高、 $33^\circ$ 或更高、 $35^\circ$ 或更高、 $37^\circ$ 或更高、或 $38^\circ$ 或更高,并且可以是 $50^\circ$ 或更低、 $48^\circ$ 或更低、 $47^\circ$ 或更低、或 $45^\circ$ 或更低。

[0066] 二碘甲烷与聚酰胺-酰亚胺基膜的第二面的接触角(Ad2)为 $30^\circ$ 至 $55^\circ$ 。

[0067] 具体地,Ad2可以是 $30^\circ$ 或更高、 $33^\circ$ 或更高、 $35^\circ$ 或更高、 $37^\circ$ 或更高、或 $40^\circ$ 或更高,并且可以是 $55^\circ$ 或更低、 $53^\circ$ 或更低、 $50^\circ$ 或更低、 $48^\circ$ 或更低、 $47^\circ$ 或更低、或 $45^\circ$ 或更低。

[0068] 当对聚酰胺-酰亚胺基膜进行划格试验时,膜与硬涂层之间的附着力为5B或更大。当用波长为340nm的紫外线以 $0.63\text{W}/\text{m}^2$ 的剂量和 $60^\circ\text{C}$ 的温度照射膜72小时,然后再进行划格试验时,膜和硬涂层之间的附着力为4B或更大。

[0069] 如果紫外线照射前后的根据划格试验的附着力满足上述范围,则在将膜应用于显示装置时,即使暴露于诸如OLED或LCD之类的背光源或室外阳光下,也不会发生涂层分层的现象。也就是说,由于聚酰胺-酰亚胺基膜实现了对涂层的优异附着力以及优异的耐光性,因此能够提高最终产品的质量可靠性。

[0070] 根据一实施方案,聚酰胺-酰亚胺基膜可具有80%或更高的透射率。例如,透射率

可以是85%或更高、88%或更高,并且可以是100%或更低、或99%或更低。

[0071] 聚酰胺-酰亚胺基膜的雾度为1%或更低。具体地,雾度可以是0.8%或更低、0.7%或更低、或0.6%或更低,但不限于此。

[0072] 聚酰胺-酰亚胺基膜的黄色指数为4或更低。例如,黄色指数可以是3.8或更低、3.5或更低、3.0或更低、或2.8或更低,但不限于此。

[0073] 聚酰胺-酰亚胺基膜的表面硬度可为HB或更高。具体地,表面硬度可以是H或更高,或2H或更高,但不限于此。

[0074] 聚酰胺-酰亚胺基膜的拉伸强度可以为15kgf/mm<sup>2</sup>或更高。具体地,抗拉强度可以为18kgf/mm<sup>2</sup>或更高、20kgf/mm<sup>2</sup>或更高、21kgf/mm<sup>2</sup>或更高、或22kgf/mm<sup>2</sup>或更高,但不限于此。

[0075] 当基于50μm的厚度的聚酰胺-酰亚胺基膜被折叠以具有3mm的曲率半径时,断裂前的折叠次数可以是200,000或更多。

[0076] 当将膜折叠成曲率半径为3mm然后展开时,折叠次数计为1。

[0077] 由于聚酰胺-酰亚胺基膜的折叠次数满足上述范围,因此可以有利地应用于可折叠显示装置或柔性显示装置。

[0078] 聚酰胺-酰亚胺基膜的表面粗糙度可以为0.01μm至0.07μm。具体地,表面粗糙度可以为0.01μm至0.07μm或0.01μm至0.06μm,但不限于此。

[0079] 由于聚酰胺-酰亚胺基膜的表面粗糙度满足上述范围,因此可能有利于实现亮度条件或质感,更适合将其应用于显示装置。

[0080] 聚酰胺-酰亚胺基膜中残留溶剂的含量可以为1,500ppm或更低。例如,残留溶剂的含量可以为1,200ppm或更低、1,000ppm或更低、800ppm或更低、或500ppm或更低,但不限于此。

[0081] 残留溶剂是指在膜生产过程中未挥发而残留在最终生产的膜中的溶剂。

[0082] 如果聚酰胺-酰亚胺基膜中的残留溶剂的含量超过上述范围,则膜的耐久性可能会劣化,并且可能会对膜的质量偏差产生影响。特别是,由于它会影响机械强度,因此可能会对膜的后处理产生不利影响。由于膜的吸湿性加快,光学特性和耐热性,更不用说机械性能也可能劣化。

[0083] 根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,其通过聚合二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物来制备。

[0084] 聚酰胺-酰亚胺基聚合物是含有酰亚胺重复单元和酰胺重复单元的聚合物。

[0085] 具体地,聚酰胺-酰亚胺基聚合物包括来源于二胺化合物和二酐化合物的聚合的酰亚胺重复单元和来源于二胺化合物和二羰基化合物的聚合的酰胺重复单元。

[0086] 二胺化合物是一种与二酐化合物形成酰亚胺键,并与二羰基化合物形成酰胺键,从而形成共聚物的化合物。

[0087] 二胺化合物没有特别限制,例如其可以是含有芳族结构的芳族二胺化合物。例如,二胺化合物可以由下式1表示的化合物。

[0088] [式1]

[0089]  $\text{H}_2\text{N}-(\text{E})_e-\text{NH}_2$

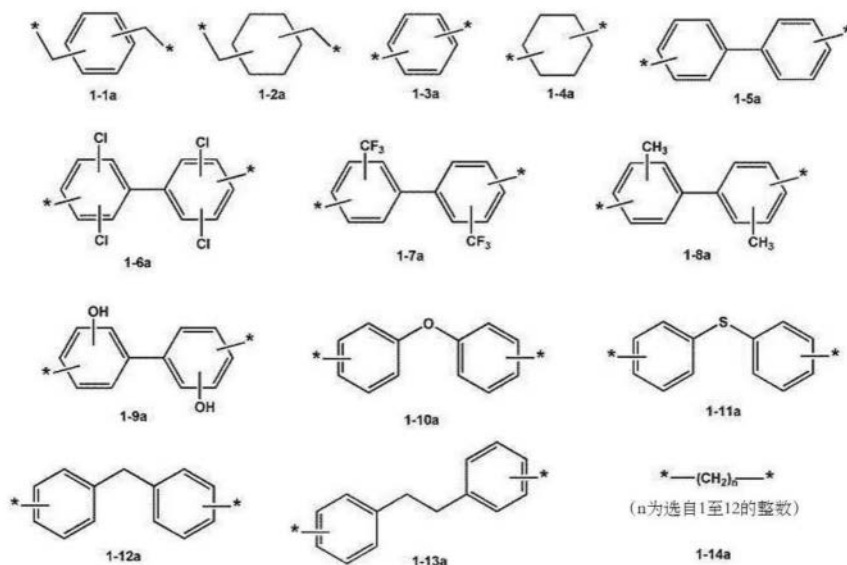
[0090] 在式1中,E可选自取代或未取代的二价C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>脂肪族环基团、取代或未取代的二价



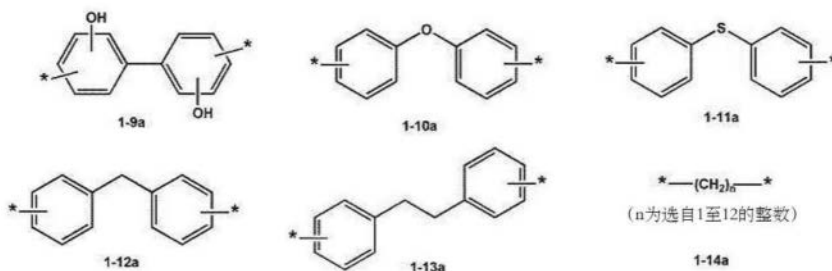
$C_4$ - $C_{30}$ 脂肪族杂环基团、取代或未取代的二价 $C_6$ - $C_{30}$ 芳环基团、取代或未取代的二价 $C_4$ - $C_{30}$ 杂芳环基团、取代或未取代的 $C_1$ - $C_{30}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2$ - $C_{30}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2$ - $C_{30}$ 亚炔基、-O-、-S-、-C(=O)-、-CH(OH)-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-。

[0091] e选自1至5的整数。当e是2或更大时,Es可以彼此相同或不同。

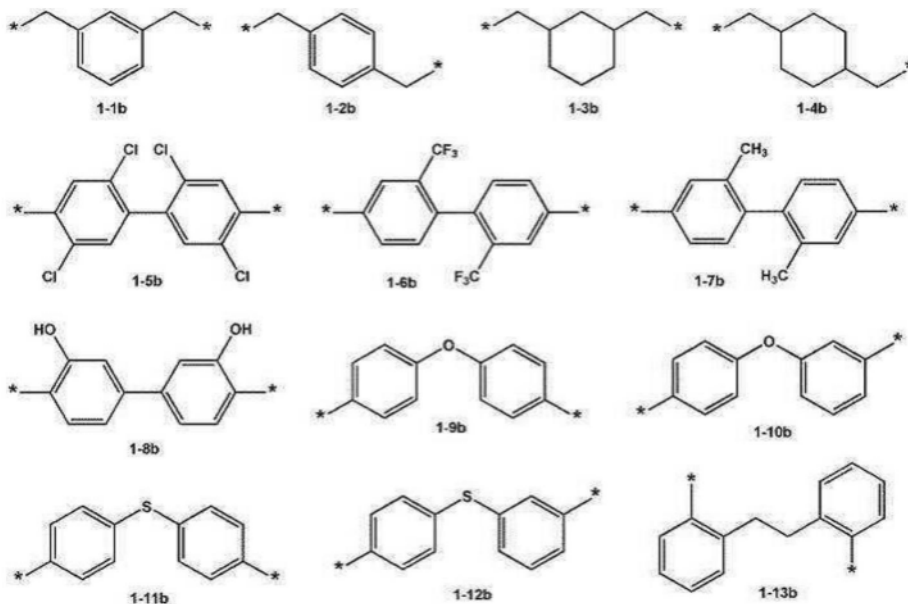
[0092] 式1中的(E)<sub>e</sub>可以选自由下式1-1a至1-14a表示的基团,但不限于此。



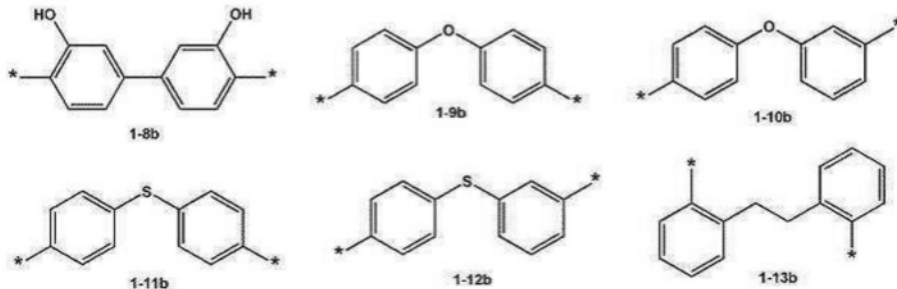
[0093]



[0094] 具体地,式1中的(E)<sub>e</sub>可以选自由下式1-1b至1-13b表示的基团,但不限于此。



[0095]



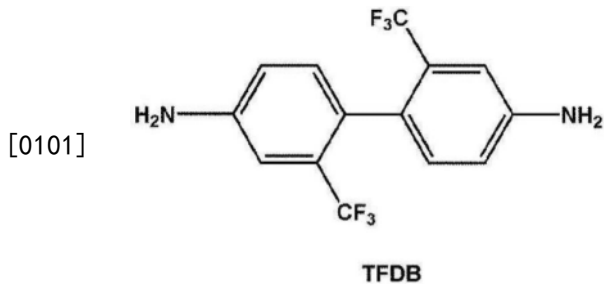
[0096] 更具体地,式1中的(E)<sub>e</sub>可为由上式1-6b表示的基团或由上式1-9b表示的基团。

[0097] 在一实施方案中,二胺化合物可以包括具有含氟取代基的化合物或具有醚基(-O-)的化合物。

[0098] 二胺化合物可以由具有含氟取代基的化合物组成。在这种情况下,含氟取代基可以是氟化烃基,具体地可以是三氟甲基。但是不限于此。

[0099] 在一些实施方案中,二胺化合物可以包括一种二胺化合物。即,二胺化合物可以由单一组分构成。

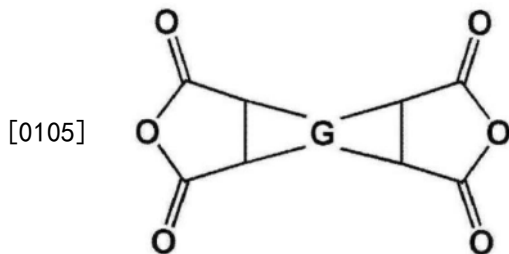
[0100] 例如,二胺化合物可以包括由下式表示的2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB),但不限于此。



[0102] 二酐化合物具有低的双折射值,因此它可以有助于增强包括聚酰胺-酰亚胺基聚合物的膜的光学性能例如透射率。

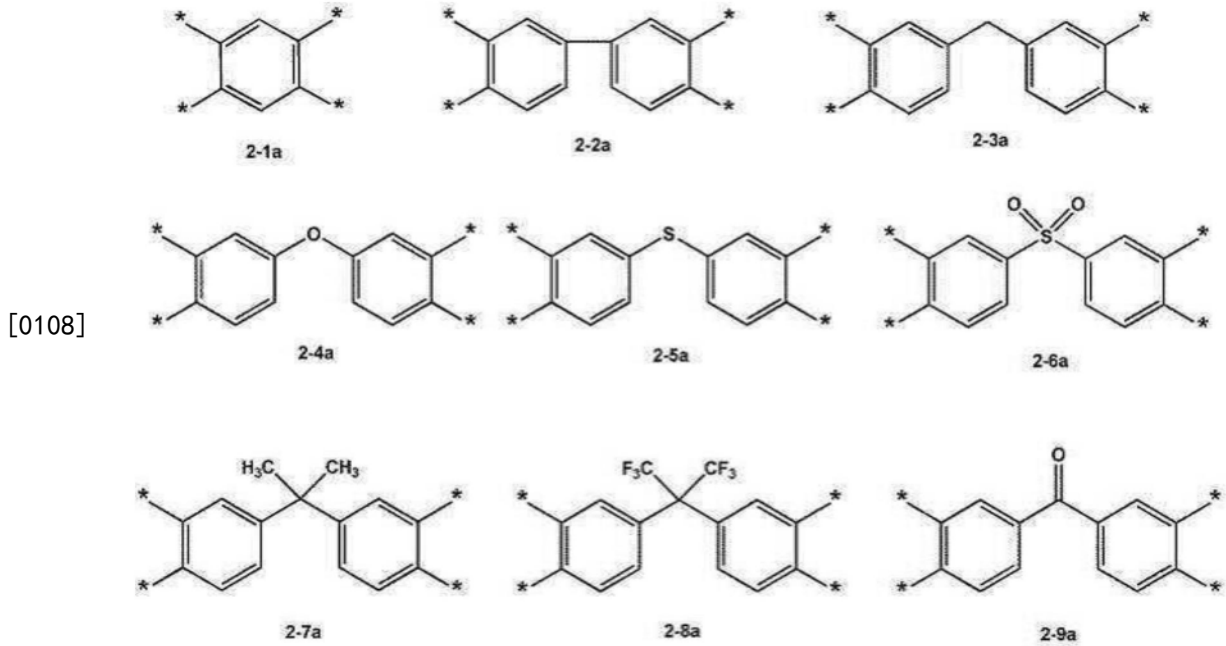
[0103] 二酐化合物不受特别限制,但它可以是例如含有芳族结构的芳族二酐化合物。例如,芳族二酐化合物可以是由以下式2表示的化合物。

[0104] [式2]



[0106] 在式2中,G可以是选自取代或未取代的四价 $C_6-C_{30}$ 脂肪族环基团、取代或未取代的四价 $C_4-C_{30}$ 脂肪族杂环基团、取代或未取代的四价 $C_6-C_{30}$ 芳环基团或取代或未取代的四价 $C_4-C_{30}$ 杂芳环基团,其中脂肪族环基团、脂肪族杂环基团、芳环基团或杂芳环基团可以单独存在,彼此稠合以形成稠环,或通过选自取代或未取代的 $C_1-C_{30}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2-C_{30}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2-C_{30}$ 亚炔基、-O-、-S-、-C(=O)-、-CH(OH)-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-的键合基团键合。

[0107] 上式2中的G可以选自由下式2-1a至2-9a表示的基团,但不限于此。



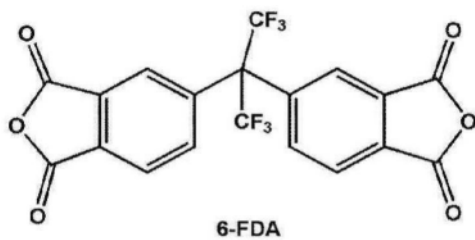
[0109] 例如,式2中的G可以是由上述式2-2a表示的基团,由上述式2-8a表示的基团,或由上述式2-9a表示的基团。

[0110] 在一实施方案中,二酐化合物可包含具有含氟取代基的化合物、具有联苯基的化合物或具有酮基的化合物。

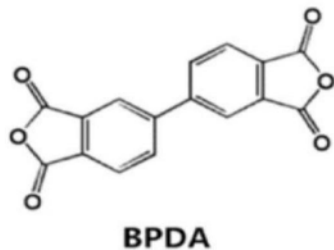
[0111] 含氟取代基可以是氟化烷基,具体地,可以是三氟甲基,但并不限于此。

[0112] 在另一实施方案中,二酐化合物可由单一组分或两种组分的混合物组成。

[0113] 例如,二酐化合物可以包括选自2,2'-双-(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)组成的组中的至少一种,其具有以下结构,但并不限于此。



[0114]

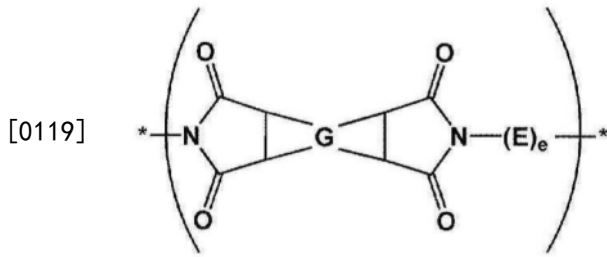


[0115] 二胺化合物和二酐化合物可聚合形成聚酰胺酸。

[0116] 随后,可以通过脱水反应将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,并且聚酰亚胺包含酰亚胺重复单元。

[0117] 聚酰亚胺可形成由下式A表示的重复单元。

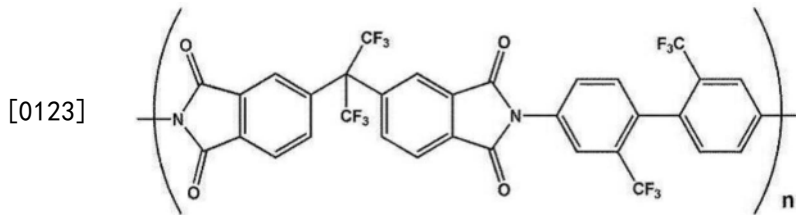
[0118] [式A]



[0120] 在式A中,E、G和e如上所述。

[0121] 例如,聚酰亚胺可包括由以下式A-1表示的重复单元,但不限于此。

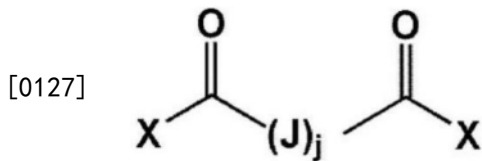
[0122] [式A-1]



[0124] 在式A-1中,n是1到400的整数。

[0125] 二羰基化合物不受特别限制,但它可以是例如由以下式3表示的化合物。

[0126] [式3]

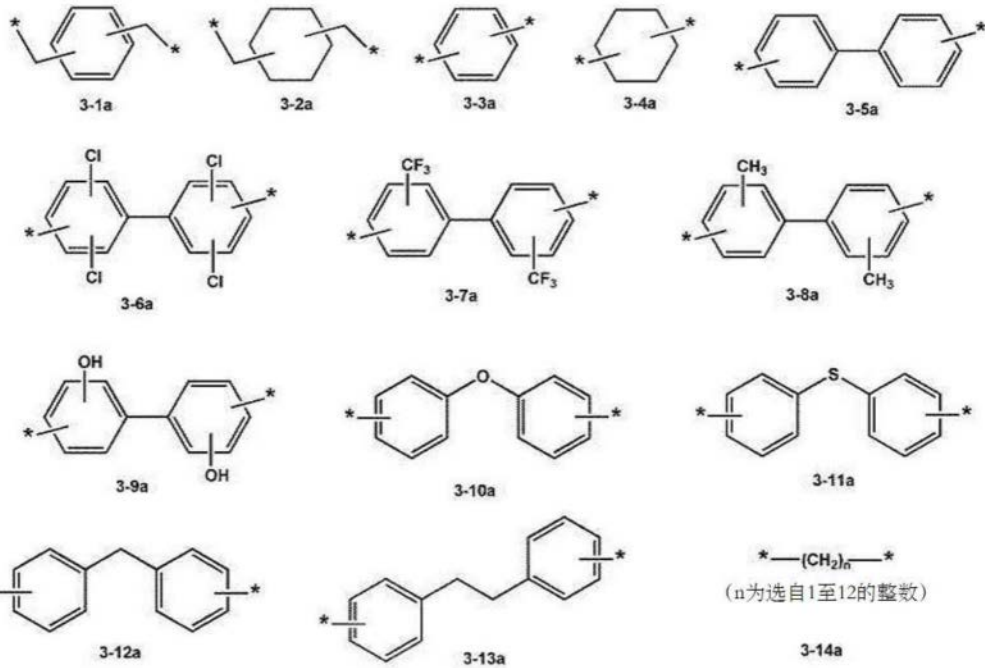


[0128] 在式3中,J可选自取代或未取代的二价 $C_6-C_{30}$ 脂肪族环基团、取代或未取代的二价 $C_4-C_{30}$ 脂肪族杂环基团、取代或未取代的二价 $C_6-C_{30}$ 芳环基团、取代或未取代的二价 $C_4-C_{30}$ 杂芳环基团、取代或未取代的 $C_1-C_{30}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2-C_{30}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2-C_{30}$ 亚炔基、-O-、-S-、-C(=O)-、-CH(OH)-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-。

[0129] j选自1至5的整数。当j为2或更大时,J<sub>s</sub>可以彼此相同或不同。

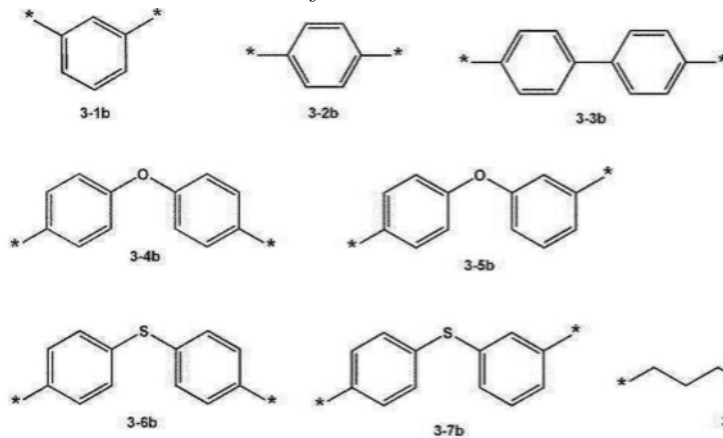
[0130] X为卤原子。具体地,X可以是F、Cl、Br、I等。更具体地,X可以是Cl,但不限于此。

[0131] 上式3中的(J)<sub>j</sub>可以选自由下式3-1a至3-14a表示的基团,但不限于此。



[0132]

[0133] 具体地, 上式3中的(J)<sub>j</sub>可以选自由下式3-1b至3-8b表示的基团, 但不限于此。



[0134]

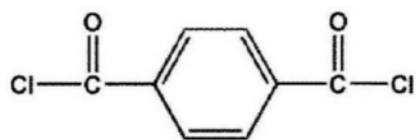
[0135] 更具体地, 式3中的(J)<sub>j</sub>可以是由上述式3-1b表示的基团, 由上述式3-2b表示的基团, 由上述式3-3b表示的基团, 或由上述式3-8b表示的基团。

[0136] 例如, 上式3中的(J)<sub>j</sub>可以是由上式3-1b表示的基团, 或者是上式3-2b表示的基团。

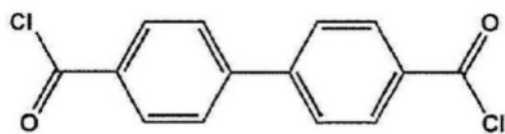
[0137] 在一实施方案中, 可以单独使用一种二羰基化合物, 或者可以使用至少两种彼此不同的二羰基化合物的混合物作为二羰基化合物。如果使用两种或更多种的二羰基化合物, 则上式3中的(J)<sub>j</sub>选自由上式3-1b至3-8b表示的基团中的至少两种二羰基化合物可以用作二羰基化合物。

[0138] 在另一实施方案中, 二羰基化合物可以是包含芳族结构的芳族二羰基化合物。

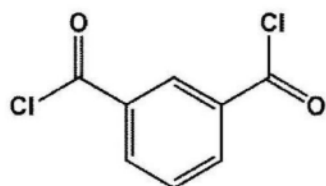
[0139] 该二羰基化合物可包括如下式所示的对苯二甲酰氯(TPC)、1,1'-联苯-4,4'-二羰基二氯(BPDC)、间苯二甲酰氯(IPC), 或它们的组合, 但不限于此。



TPC



BPDC



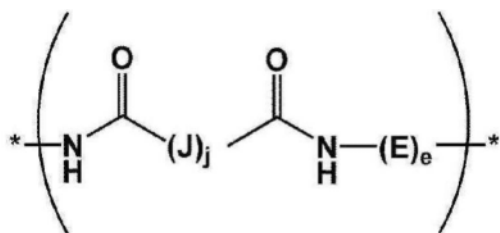
IPC

[0140]

[0141] 二胺化合物和二羰基化合物可以聚合以形成由以下式B表示的重复单元。

[0142] [式B]

[0143]



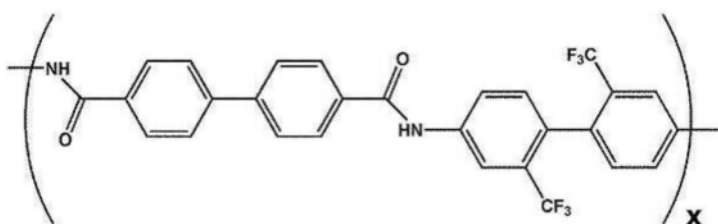
[0144] 在式B中,关于E、J、e和j的说明如上所述。

[0145] 例如,二胺化合物和二羰基化合物可以聚合以形成由下式B-1和B-2表示的酰胺重复单元。

[0146] 或者,二胺化合物和二羰基化合物可以聚合以形成由下式B-2和B-3表示的酰胺重复单元。

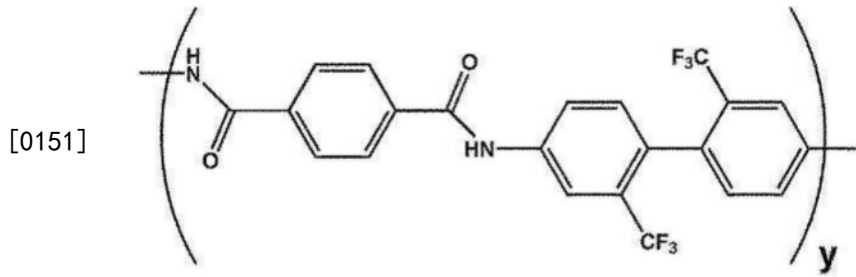
[0147] [式B-1]

[0148]



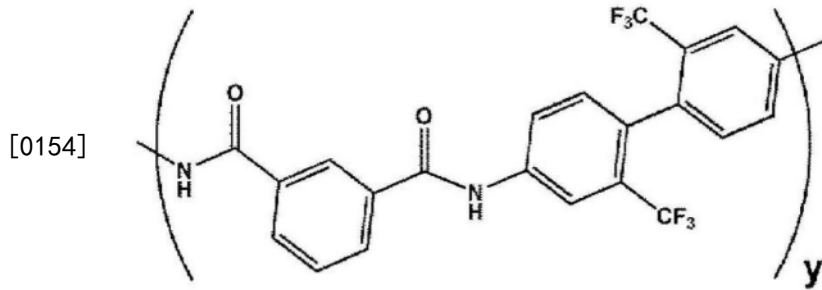
[0149] 在式B-1中,x为1至400的整数。

[0150] [式B-2]



[0152] 在式B-2中,y为1至400的整数。

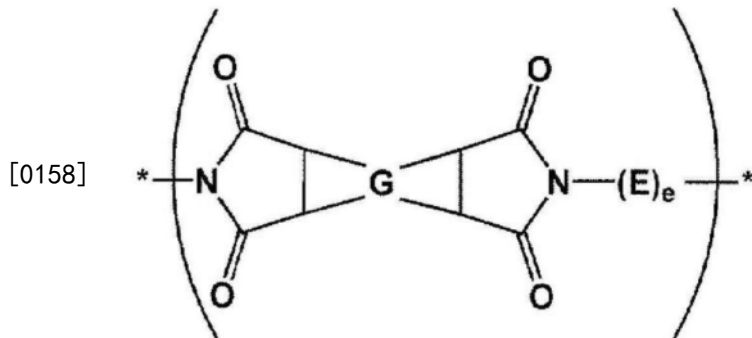
[0153] [式B-3]



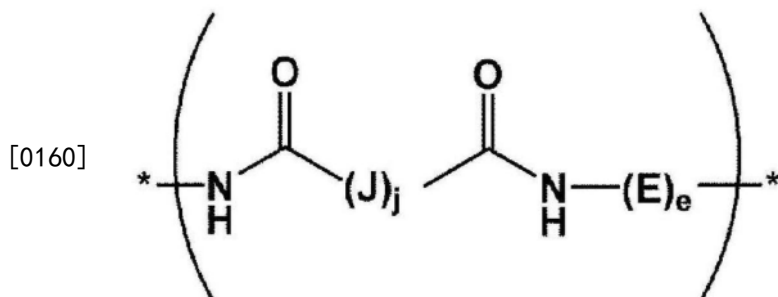
[0155] 在式B-3中,y是1至400的整数。

[0156] 根据一实施方案,聚酰胺-酰亚胺基聚合物可包括由以下式A表示的重复单元和由以下式B表示的重复单元:

[0157] [式A]



[0159] [式B]



[0161] 在式A和B中,E和J各自独立地选自取代或未取代的二价 $C_6-C_{30}$ 脂肪族环基团、取代或未取代的二价 $C_4-C_{30}$ 脂肪族杂环基团、取代或未取代的二价 $C_6-C_{30}$ 芳环基团、取代或未取代的二价 $C_4-C_{30}$ 杂芳环基团、取代或未取代的 $C_1-C_{30}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2-C_{30}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2-C_{30}$ 亚炔基、-O-、-S-、-C(=O)-、-CH(OH)-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,

- [0162] e和j各自独立地选自1至5的整数,
- [0163] 当e为2或更大时,则两个或多个Es彼此相同或不同,
- [0164] 当j为2或更大时,则两个或多个Js彼此相同或不同,
- [0165] G是取代或未取代的四价C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>脂肪族环基团,取代或未取代的四价C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>脂肪族杂环基团,取代或未取代的四价C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳环基团,或取代或未取代的四价C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>杂芳环基团,其中脂肪族环基团,脂肪族杂环基团,芳环基团或杂芳环基团可以单独存在,彼此稠合以形成稠环,或通过选自取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>亚烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>亚烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>亚炔基、-O-、-S-、-C(=O)-、-CH(OH)-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-的键合基团键合。
- [0166] 聚酰胺-酰亚胺基聚合物可以包括摩尔比为2:98至70:30的酰亚胺基重复单元和酰胺基重复单元。
- [0167] 具体地,聚酰胺-酰亚胺基聚合物中酰亚胺重复单元与酰胺重复单元的摩尔比可以是2:98至60:40、5:95至55:45、5:95至50:50、5:95至45:55或7:93至45:55,但不限于此。
- [0168] 如果酰亚胺重复单元与酰胺重复单元的摩尔比在上述范围内,则结合特有的处理方法,可以有效控制聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值,并提高膜的质量可靠性。
- [0169] 在聚酰胺-酰亚胺基聚合物中,由上式A表示的重复单元与由上式B表示的重复单元的摩尔比可以为2:98至70:30。具体地,由上述式A表示的重复单元与由上述式B表示的重复单元的摩尔比可以是2:98至60:40、5:95至60:40、60:40、5:95至55:45、5:95至50:50、5:95至45:55、或者7:93到45:55,但不限于此。
- [0170] 除了聚酰胺-酰亚胺基聚合物之外,根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜可进一步包括选自自由填料、蓝色颜料和UVA吸收剂组成的组中的至少一种。
- [0171] 填料可包括例如金属或准金属的氧化物、碳酸盐或硫酸盐。例如,填料可包括二氧化硅、碳酸钙、硫酸钡等,但不限于此。
- [0172] 填料可以颗粒形式使用。此外,填料的表面没有经过特殊的涂层处理,且可以均匀地分散在整个膜中。
- [0173] 由于聚酰胺-酰亚胺基膜包含填料,因此膜可以在不使光学性能退化的情况下确保宽视角,并且不仅可以提高粗糙度和可卷绕性,还可以提高膜制备过程中因滑动引起的划痕的改善效果。
- [0174] 填料可具有1.55至1.75的折射率。具体地,填料的折射率可以为1.60至1.75、1.60至1.70、1.60至1.68或1.62至1.65,但不限于此。
- [0175] 如果填料的折射率满足上述范围,则与n<sub>x</sub>、n<sub>y</sub>和n<sub>z</sub>相关的双折射值可以得到适当调整,并且可以改善膜在不同角度下的亮度。
- [0176] 另一方面,如果填料的折射率在上述范围之外,则可能会出现填料在膜上可视明显,或由于填料而导致雾度增加的问题。
- [0177] 基于聚酰胺-酰亚胺基聚合物的固体含量的总重量,填料的含量可以为100ppm至15,000ppm。具体地,基于聚酰胺-酰亚胺基聚合物的固体含量的总重量,填料的含量可以是100ppm或更高、300ppm或更高、500ppm或更高、700ppm或更高、800ppm或更高、或1,000ppm或更高,并且可以是15,000ppm或更低、12,000ppm或更低、10,000ppm或更低、8,000ppm或更低、6,000ppm或更低、5,000ppm或更低、3,000ppm或更低、2,500ppm或更低、2,000ppm或更



低、或1,500ppm或更低,但不限于此。

[0178] 如果所述填料的含量在上述范围之外,则膜的雾度急剧增加,并且填料可在膜的表面相互凝集,以至于可以可视的观察到的异物感,或者其可引起滑动性能的问题或使制备过程中的可卷绕性变差。

[0179] 当溶解在有机溶剂(例如DMAc)中时,填料的直径(D50)可为50nm至1,000nm。具体地,溶解在有机溶剂中的填料的直径(D50)可以是50nm或更大、70nm或更大、80nm或更大、100nm或更大,并且可以是1,000nm或更小、800nm或更小、700nm或更小、500nm或更小、400nm或更小、300nm或更小、250nm或更小、220nm或更小、或200nm或更小。更具体地,它可以是50nm至300nm、50nm至250nm、80nm至250nm、80nm至220nm、100nm至220nm或100nm至200nm。

[0180] 蓝色颜料可以包括由Toyo制造的OP-1300A,但不限于此。

[0181] 在一些实施方案中,基于聚酰胺-酰亚胺基聚合物的总重量,可以以50至5,000ppm的量使用蓝色颜料。优选地,基于聚酰胺-酰亚胺基聚合物的总重量,蓝色颜料的用量可以为100ppm至5,000ppm、200ppm至5,000ppm、300ppm至5,000ppm、400ppm至5,000ppm、50ppm至3,000ppm、100ppm至3,000ppm、200ppm至3,000ppm、300ppm至3,000ppm、400ppm至3,000ppm、50ppm至2,000ppm、100ppm至2,000ppm、200ppm至2,000ppm、300ppm至2,000ppm、400ppm至2,000ppm、50ppm至1,000ppm、100ppm至1,000ppm、200ppm至1,000ppm、300ppm至1,000ppm、或400ppm至1,000ppm,但不限于此。

[0182] UVA吸收剂可包括吸收本领域中使用的波长为10nm至400nm的电磁波的吸收剂。例如,UVA吸收剂可包括苯并三唑基化合物。苯并三唑基化合物可包括N-酚基苯并三唑基化合物。在一些实施方案中,N-酚基苯并三唑基化合物可包括其中酚基被具有1到10个碳原子的烷基取代的N-酚基苯并三唑,它可以被两个或更多个烷基取代,烷基可以是直链的、支链的或环状的。

[0183] 在一些实施方案中,基于聚酰胺-酰亚胺基聚合物的总重量,以重量计,UVA吸收剂可以0.1%到10%的量使用。优选地,相对于聚酰胺-酰亚胺基聚合物的总重量,UVA吸收剂的使用量可为0.1%至5%、0.1%至3%、0.1%至2%、0.5%至10%、0.5%至5%、0.5%至3%、0.5%至2%、1%至10%、1%至5%、1%至3%或1%至2%,但不限于此。

[0184] 如上所述的聚酰胺-酰亚胺基膜的物理性能是基于40 $\mu$ m至60 $\mu$ m的厚度。例如,聚酰胺-酰亚胺基膜的物理性能是基于50 $\mu$ m的厚度。基于50 $\mu$ m的厚度,聚酰胺-酰亚胺基膜的厚度偏差为3 $\mu$ m或更小,或2 $\mu$ m或更小。此外,厚度偏差率可以是5%或更低、4%或更低、或3%或更低,但不限于此。

[0185] 使用由Mitutoyo Corporation制造的数字测微计547-401在5个随机点测量膜厚度。采用它们的平均值作为厚度。

[0186] 如上所述的聚酰胺-酰亚胺基膜的成分和性能的特征可以彼此结合。

[0187] 此外,如上所述的聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值、SE1、SE2、dAp、Ap1、Ap2、dAd、Ad1、Ad2等,可以通过结合构成聚酰胺-酰亚胺基膜的各组分的化学和物理性能,以及如下所述的制备聚酰胺-酰亚胺基膜的方法中的每个步骤的特定条件来进行调整。

[0188] 例如,将构成聚酰胺-酰亚胺基膜的各组分的组合和含量、膜制备过程中的聚合条件、搅拌条件和热处理条件等全部结合起来,以实现所需范围内的rSE值。

[0189] 聚酰胺-酰亚胺基复合膜

- [0190] 根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基复合膜包括聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层。
- [0191] 聚酰胺-酰亚胺基膜包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如上述等式1表示的0.8至1.25的rSE值。
- [0192] 聚酰胺-酰亚胺基膜的细节如上所述。
- [0193] 在一实施方案中,功能层包括硬涂层,并且当进行划格试验时,聚酰胺-酰亚胺基膜和硬涂层之间的附着力为5B或更大。当用波长为340nm的紫外线以 $0.63\text{W}/\text{m}^2$ 的剂量和 $60^\circ\text{C}$ 的温度照射聚酰胺-酰亚胺基膜72小时,然后再进行划格试验时,聚酰胺-酰亚胺基膜和硬涂层之间的附着力为4B或更大。
- [0194] 功能层(200)可以包括有机树脂。
- [0195] 此外,功能层(200)可进一步包括填料。
- [0196] 功能层(200)可进一步包括其他添加剂。
- [0197] 有机树脂可以是可固化树脂。有机树脂可以是粘合剂树脂。有机树脂可以是选自由丙烯酸酯基单体、聚氨酯丙烯酸酯基低聚物和环氧丙烯酸酯基低聚物组成的组中的至少一种。
- [0198] 丙烯酸酯基单体可以是选自由取代或未经取代的丙烯酸酯和取代或未经取代的甲基丙烯酸酯组成的组中的至少一种。
- [0199] 丙烯酸酯基单体可以包含1到10个官能团。聚氨酯丙烯酸酯基低聚物可以包含2到15个官能团。环氧丙烯酸酯基低聚物可以包含1到10个官能团。
- [0200] 丙烯酸酯基单体的实例包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯(TMPEOTA)、甘油丙氧基化三丙烯酸酯(GPTA)、季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)和季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)。
- [0201] 丙烯酸酯基单体的重均分子量(Mw)可为约 $200\text{g}/\text{mole}$ 至约 $2,000\text{g}/\text{mole}$ 、约 $200\text{g}/\text{mole}$ 至约 $1,000\text{g}/\text{mole}$ 或约 $200\text{g}/\text{mole}$ 至约 $500\text{g}/\text{mole}$ 。
- [0202] 丙烯酸酯基单体的丙烯酸酯当量可在约 $50\text{g}/\text{eq}$ 至约 $300\text{g}/\text{eq}$ 、约 $50\text{g}/\text{eq}$ 至约 $200\text{g}/\text{eq}$ 、或约 $50\text{g}/\text{eq}$ 至 $150\text{g}/\text{eq}$ 。
- [0203] 聚氨酯丙烯酸酯基低聚物的实例包括重均分子量为1,400至25,000的二官能度聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量为1,700至16,000的三官能度聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量为500至3,500的四官能度聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量为818至2,600的六官能度聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量为3,500至5,500的九官能度聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量为3,200至3,900的十官能度聚氨酯丙烯酸酯低聚物、和重均分子量为2,300至20,000的十五官能度聚氨酯丙烯酸酯低聚物。
- [0204] 环氧丙烯酸酯基低聚物的实例包括重均分子量为100至300的单官能度环氧丙烯酸酯低聚物、重均分子量为250至2,000的二官能度环氧丙烯酸酯低聚物和重均分子量为1,000至3,000的四官能度环氧丙烯酸酯低聚物。
- [0205] 环氧丙烯酸酯基低聚物的环氧当量可在约 $50\text{g}/\text{eq}$ 至约 $300\text{g}/\text{eq}$ 、约 $50\text{g}/\text{eq}$ 至约 $200\text{g}/\text{eq}$ 或约 $50\text{g}/\text{eq}$ 至约 $150\text{g}/\text{eq}$ 的范围内。
- [0206] 基于功能层的总重量,以重量计,有机树脂的含量可以为30%至100%。具体地,基于功能层的总重量,以重量计,有机树脂的含量可以为40%至90%,50%至90%,或50%至80%。

- [0207] 功能层中包含的填料的实例包括二氧化硅、硫酸钡、氧化锌和氧化铝。
- [0208] 基于功能层的总重量,填料的含量可为40,000ppm至300,000ppm。具体地,基于功能层的总重量,填料的含量可以是40,000ppm至250,000ppm、50,000ppm至250,000ppm、50,000ppm至240,000ppm或70,000ppm至240,000ppm,但不限于此。
- [0209] 填料的粒径可为5nm至100nm。具体地,填料的粒径可为5nm至80nm、5nm至60nm、5nm至50nm、5nm至30nm、5nm至20nm或10nm至15nm。
- [0210] 填料可进行表面处理。可使用硅烷偶联剂等对填料进行表面处理。硅烷偶联剂的实例包括(甲基)丙烯酰基硅烷、甲基丙烯氧基硅烷、乙烯基硅烷、环氧硅烷和巯基硅烷。
- [0211] 具体地,填料可以是二氧化硅基材料,其平均粒径可以是5nm至100nm,例如10nm至15nm,但不限于此。
- [0212] 当功能层包含填料时,不仅可以提高聚酰胺-酰亚胺基复合膜的表面硬度,还可以影响表面粗糙度和光路,从而减少彩虹现象并获得合适的表面质地。
- [0213] 在一实施方案中,在聚酰胺-酰亚胺基复合膜中,聚酰胺-酰亚胺基膜可进一步包括第一填料,并且功能层可进一步包括第二填料。
- [0214] 具体地,第一填料和第二填料可以相同或不同。
- [0215] 功能层还可以包括光引发剂。
- [0216] 光引发剂的实例包括1-羟基-环己基-苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、苯甲酰甲酸甲酯、 $\alpha,\alpha$ -二甲氧基- $\alpha$ -苯基苯乙酮、2-苯甲酰基-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,但不限于此。此外,市售产品包括Irgacure 184、Irgacure 500、Irgacure 651、Irgacure 369、Irgacure 907、Darocur 1173、Darocur MBF、Irgacure 819、Darocur TP0、Irgacure 907和Esacure KIP 100F。光引发剂可以单独使用或与两种或多种不同类型组合使用。
- [0217] 功能层可包括表面活性剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、抗黄变剂、流平剂、防污剂或用于改善色度值的染料作为其他添加剂。此外,添加剂的含量可以在不损害功能层的物理性能的范围内进行各种调整。例如,基于功能层的总重量,以重量计,添加剂的含量可以是约0.01%至约10%,但不限于此。
- [0218] 表面活性剂可以是单官能度至二官能的氟基丙烯酸酯、氟基表面活性剂或硅氧烷基表面活性剂。表面活性剂可以以分散或交联在功能层中的形式使用。
- [0219] 紫外线吸收剂的实例包括二苯甲酮基化合物、苯并三唑基化合物和三嗪基化合物。紫外线稳定剂的实例包括四甲基哌啶等。
- [0220] 可以制备涂层组合物以形成功能层。涂层组合物包含有机树脂、填料、添加剂和有机溶剂。
- [0221] 有机溶剂的实例包括,醇基溶剂例如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇等;烷氧基醇基溶剂例如2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇和1-甲氧基-2-丙醇;酮基溶剂例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基丙基酮和环己酮;醚基溶剂例如丙二醇单丙醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单丁醚和二甘醇-2-乙基己醚;以及芳香族溶剂例如苯、甲苯和二甲苯,它

们可单独使用或组合使用。

[0222] 有机溶剂的含量不受特别限制,因为它可以在不损害涂层组合物的物理性能的范围内进行各种调整。可使用有机溶剂,使得涂层组合物中所含组分的固体含量与有机溶剂的重量比为约30:70至约99:1。如果有有机溶剂的含量在上述范围内,则组合物可具有适当的流动性和涂覆性。

[0223] 由于在制备功能层的过程中使用了有机溶剂,因此微量的有机溶剂可能残留在功能层中。

[0224] 具体地,涂层组合物可包含有机树脂和填料。

[0225] 填料可以以分散在溶剂中的溶胶的形式使用。例如,填料为二氧化硅,并且二氧化硅可以以二氧化硅溶胶的形式使用。

[0226] 涂层组合物可包含溶胶,其中有机树脂和填料以90:10至40:60、85:15至40:60或85:15至50:50的重量比分散,但不限于此。

[0227] 可将涂层组合物施加到聚酰胺-酰亚胺基膜的正面或背面。涂层组合物可以通过棒涂覆法、刮刀涂覆法、辊涂覆法、刀片涂覆法、模具涂覆法、微凹面涂覆法、逗号涂覆法、狭缝模具涂覆法、尖嘴涂覆法或溶液流延法进行涂覆。

[0228] 其后,可去除包含在涂层组合物中的有机溶剂。有机溶剂可通过蒸发去除。

[0229] 其后,涂层组合物可通过光和/或热固化。

[0230] 完全固化后的功能层可具有约2 $\mu\text{m}$ 或更大或约3 $\mu\text{m}$ 或更大的厚度,例如约2 $\mu\text{m}$ 至约20 $\mu\text{m}$ 、约2 $\mu\text{m}$ 至约15 $\mu\text{m}$ 、约2 $\mu\text{m}$ 至约10 $\mu\text{m}$ 或约3 $\mu\text{m}$ 至约10 $\mu\text{m}$ 。

[0231] 附加层可进一步插入在聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层之间。附加层可以是具有抗静电功能的抗静电层,可以是具有低反射功能的低折射率层。或者,功能层本身可以执行抗静电功能和/或低反射功能。

[0232] 此外,功能层的折射率为1.45至1.60。具体地,功能层的折射率可以为1.46至1.58、1.46至1.55、1.46至1.52、1.48至1.51或1.49至1.51,但不限于此。

[0233] 由于功能层的折射率满足上述范围,因此可以实现优异的膜反射外观。

[0234] 如上所述的功能层的成分和性能上的特征可以彼此结合。

[0235] 用于显示装置的覆盖窗

[0236] 根据一实施方案的用于显示装置的覆盖窗包括聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层。

[0237] 聚酰胺-酰亚胺基膜包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如上等式1表示的0.8至1.25的rSE值。

[0238] 关于聚酰胺-酰亚胺基膜的细节如上所述。

[0239] 用于显示装置的覆盖窗可以有利地应用于显示装置。

[0240] 显示装置

[0241] 根据一实施方案的显示装置包括显示单元;以及设置在该显示单元上的覆盖窗,其中覆盖窗包括聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层。

[0242] 聚酰胺-酰亚胺基膜包含聚酰胺-酰亚胺基聚合物,并且具有如上等式1表示的0.8至1.25的rSE值。

[0243] 聚酰胺-酰亚胺基膜和覆盖窗的细节如上所述。

[0244] 图1是根据一实施方案的显示装置的示意性分解图。图2是根据一实施方案的显示

装置的示意性立体图。图3是根据一实施方案的显示装置的示意性截面图。

[0245] 具体地,图1至图3示出了一种显示装置,其包括显示单元(400)和设置在显示单元(400)上的覆盖窗(300),其中覆盖窗包括具有第一面(101)和第二面(102)的聚酰胺-酰亚胺基膜(100)以及功能层(200),并且粘合层(500)被插入在显示单元(400)和覆盖窗(300)之间。

[0246] 显示单元(400)用于显示图像,并且其可以具有柔性特性。

[0247] 显示单元(400)可以是用于显示图像的显示面板。例如,它可以是液晶显示面板或有机电致发光显示面板。有机电致发光显示面板可以包括前偏光板和有机EL面板。

[0248] 前偏光板可以设置在有机EL面板的前侧。具体地,前偏光板可以附着在有机EL面板中显示图像的一侧。

[0249] 有机EL面板可以通过像素单元的自发光来显示图像。有机EL面板可以包括有机EL基板和驱动基板。有机EL基板可以包括多个有机电致发光单元,每个有机电致发光单元对应于一个像素。具体地,其可包括阴极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阳极。驱动基板可操作地耦合到有机EL基板。即,驱动基板可以耦合到有机EL基板,以便施加诸如驱动电流的驱动信号,使得驱动基板可以通过向各个有机电致发光单元施加电流来驱动有机EL基板。

[0250] 此外,粘合层(500)可以插入在显示单元(400)和覆盖窗(300)之间。粘合层可以是光学透明的粘合层,但没有特别限定。

[0251] 覆盖窗(300)可以设置在显示单元(400)上。覆盖窗位于显示装置的最外侧位置,从而保护显示单元。

[0252] 覆盖窗(300)可以包括聚酰胺-酰亚胺基膜和功能层。功能层可以是选自硬涂层、减反射层、防污层和防闪光层组成的组中的至少一种。功能层可以涂覆在聚酰胺-酰亚胺基膜的至少一面上。

[0253] 根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜可以以膜的形式应用于显示装置的外部,而不改变显示驱动方法,面板内的滤色器或层压结构,从而提供具有均匀厚度、低雾度、高透射率和高透明度的显示装置。由于既不需要过多的工艺变化也不需要成本的增加,有利于降低生产成本。

[0254] 根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜不仅具有高透射率、低雾度和低黄色指数方面优异的光学性能,并且可以具有例如模量和柔韧性方面的优异的机械性能,并且当其暴露于紫外线时,可以抑制其光学性能和机械性能的变化(劣化)。

[0255] 具体地,具有上述范围内rSE值的聚酰胺-酰亚胺基膜在与功能层的附着力和对紫外线光源的耐光性方面得到改善,质量均匀,并且可以具有优异的机械性能和光学性能。

[0256] 因此,当聚酰胺-酰亚胺基膜应用于显示装置或显示装置的覆盖窗时,可以提高最终产品的质量可靠性和产品成品率。

[0257] 聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法

[0258] 一实施方案提供了一种聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法。

[0259] 根据一实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法包括以下步骤:在有机溶剂中聚合二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物以制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液(S100);流延溶液,然后将其干燥以制备凝胶片(S200);并对凝胶片进行热处理(S300)(见图4),其

中,该方法包括在流延聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液之前,搅拌该溶液。

[0260] 根据一些实施方案的聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法可以进一步包括调节聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的粘度(S110)、老化聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液(S120)、和/或对聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液进行脱气(S130)。

[0261] 聚酰胺-酰亚胺基膜是以聚酰胺-酰亚胺基聚合物为主要成分的膜。聚酰胺-酰亚胺基聚合物是一种包括规定摩尔比的酰亚胺重复单元和酰胺重复单元作为结构单元的树脂。

[0262] 在聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法中,可通过在反应器中同时或依次将二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物在有机溶剂中混合并使混合物反应来制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物的聚合物溶液(S100)。

[0263] 在一实施方案中,聚合物溶液可以通过在有机溶剂中同时混合二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物并使其反应来制备。

[0264] 在另一实施方案中,制备聚合物溶液的步骤可以包括首先在溶剂中混合二胺化合物和二酐化合物并使其反应以产生聚酰胺酸(PAA)溶液;以及第二步,将聚酰胺酸(PAA)溶液与二羰基化合物混合并反应,以形成酰胺键和酰亚胺键。聚酰胺酸溶液是包含聚酰胺酸的溶液。

[0265] 或者,制备聚合物溶液的步骤可包括首先将二胺化合物和二酐化合物在溶剂中混合并反应以制备聚酰胺酸溶液;对聚酰胺酸溶液进行脱水,得到聚酰亚胺(PI)溶液;以及第二步,将聚酰亚胺(PI)溶液与二羰基化合物混合并反应,进一步形成酰胺键。聚酰亚胺溶液是包含具有酰亚胺重复单元的聚合物的溶液。

[0266] 在另一实施方案中,制备聚合物溶液的步骤可包括首先将二胺化合物和二羰基化合物在溶剂中混合并反应以产生聚酰胺(PA)溶液;以及第二步将聚酰胺(PA)溶液与二酐化合物混合并反应,以进一步形成酰亚胺键。聚酰胺溶液是包含具有酰胺重复单元的聚合物的溶液。

[0267] 由此制备的聚合物溶液可以是包含聚合物的溶液,该聚合物包含选自由聚酰胺酸(PAA)重复单元、聚酰胺(PA)重复单元和聚酰亚胺(PI)重复单元组成的组中的至少一种。

[0268] 或者,聚合物溶液中所含的聚合物包括来源于二胺化合物和二酐化合物的聚合的酰亚胺重复单元和来源于二胺化合物和二羰基化合物的聚合的酰胺重复单元。

[0269] 二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物的详细信息如上所述。

[0270] 以重量计,聚合物溶液中所含的固体含量可以为10%至30%。或者,以重量计,聚合物溶液中所含的固体含量可为15%至25%,但不限于此。

[0271] 如果聚合物溶液中所含的固体含量在上述范围内,则可以在挤出和流延步骤中有效地制备聚酰胺-酰亚胺基膜。

[0272] 在另一实施方案中,制备聚合物溶液的步骤可进一步包括引入催化剂。

[0273] 此处,催化剂可包含选自由 $\beta$ -甲基吡啶、乙酸酐、异喹啉(IQ)和吡啶基化合物组成的组中的至少一种,但不限于此。

[0274] 基于1摩尔的聚酰胺酸,催化剂可以以0.01摩尔至0.5摩尔当量、0.01摩尔至0.4摩尔当量或0.01摩尔至0.3摩尔当量的量添加,但不限于此。

[0275] 进一步添加催化剂可加快反应速率,增强重复单元结构之间或重复单元结构内的

化学键合力。

[0276] 在一实施方案中,制备聚合物溶液的步骤可进一步包括调节聚合物溶液的粘度(S110)。室温下,聚合物溶液的粘度可为80,000cps至500,000cps、100,000cps至500,000cps、150,000cps至500,000cps、150,000cps至450,000cps、200,000cps至450,000cps、200,000cps至400,000cps、或200,000cps至350,000cps。在这种情况下,可以提升聚酰胺-酰亚胺基膜的成膜能力,从而增强厚度均匀性。

[0277] 具体地,制备聚合物溶液的步骤可以包括将二胺化合物、二酐化合物和二羰基化合物在有机溶剂中同时或依次混合并反应制备第一聚合物溶液;以及进一步添加二羰基化合物以制备具有目标粘度的第二聚合物溶液。

[0278] 在制备第一聚合物溶液和第二聚合物溶液的步骤中,聚合物溶液具有彼此不同的粘度。例如,第二聚合物溶液的粘度高于第一聚合物溶液的粘度。

[0279] 在制备第一聚合物溶液和第二聚合物溶液的步骤中,搅拌速度可能彼此不同。例如,制备第一聚合物溶液时的搅拌速度可快于制备第二聚合物溶液时的搅拌速度。

[0280] 在又一实施方案中,制备聚合物溶液的步骤可进一步包括调节聚合物溶液的pH值。在该步骤中,聚合物溶液的pH值可调节为4至7,例如4.5至7。

[0281] 可通过添加pH调节剂来调节聚合物溶液的pH。pH调节剂没有特别限定,例如可包括胺基化合物,例如烷氧基胺、烷基胺和烷醇胺。

[0282] 通过将聚合物溶液的pH调节至上述范围,可以防止在由聚合物溶液制成的膜中出现缺陷,并在黄色指数和模量方面实现所需的光学性能和机械性能。

[0283] 基于聚合物溶液中单体的总摩尔数,以摩尔计,pH调节剂的使用量可为0.1%至10%的量使用。

[0284] 在一实施方案中,有机溶剂可以是选自由二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、间甲酚、四氢呋喃(THF)和氯仿组成的组中的至少一种。聚合物溶液中使用的有机溶剂可以是二甲基乙酰胺(DMAc),但不限于此。

[0285] 在另一实施方案中,可以将选自由填料、蓝色颜料和UVA吸收剂组成的组中的至少一种添加到聚合物溶液中。

[0286] 填料、蓝色颜料和UVA吸收剂的种类和含量的细节如上所述。填料、蓝色颜料和UVA吸收剂可以与聚合物溶液中的聚酰胺-酰亚胺基聚合物混合。

[0287] 具体地,制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的步骤可进一步包括添加分散在有机溶剂中的填料。例如,添加分散在有机溶剂中的填料的步骤可以通过在制备聚合物溶液之前将其添加到有机溶剂中、在制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物的过程中添加、或在制备第一聚合物溶液之后添加、或在制备第二聚合物溶液之后在进行粘度调节步骤时添加。

[0288] 根据一实施方案,制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的步骤包括添加分散在有机溶剂中的填料,并且溶解在有机溶剂中的填料具有50nm至1,000nm的直径(D50)。溶解在有机溶剂中的填料的直径(D50)可以是50nm或更大、70nm或更大、80nm或更大、或100nm或更大,并且可以是1,000nm或更小、800nm或更小、700nm或更小、500nm或更小、400nm或更小、300nm或更小、250nm或更小、220nm或更小、或200nm或更小。更具体地,它可以是50nm至300nm、50nm至250nm、80nm至250nm、80nm至220nm、100nm至220nm或100nm至200nm。

[0289] 在一些实施方案中,聚合物溶液或其粘度已被调节的聚合物溶液可被老化

(S120)。

[0290] 老化可以通过将聚合物溶液在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $10^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $5^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $0^{\circ}\text{C}$ 、或者 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $-5^{\circ}\text{C}$ 的温度下放置24小时或更长时间来进行。在这种情况下,例如,聚合物溶液中所含的聚酰胺-酰亚胺基聚合物或未反应的材料可以完成反应或达到化学平衡,由此可以使聚合物溶液均质化。由此形成的聚酰胺-酰亚胺基膜的机械性能和光学性能在膜的整个区域上可以是基本均匀的。

[0291] 在一实施方案中,该方法可进一步包括对聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液进行脱气(S130)。脱气步骤可以去除聚合物溶液中的水分并减少杂质,从而提高反应收率,并为最终生产的膜赋予优异的表面外观和机械性能。

[0292] 脱气可包括真空脱气或用惰性气体吹扫。

[0293] 将含有聚合物溶液的储罐的内部压力降至 $0.1\text{bar}$ 至 $0.7\text{bar}$ 后,可进行30分钟至3小时的真空脱气。在这些条件下进行真空脱气可以减少聚合物溶液中的气泡。因此,可以防止由此制造的膜的表面缺陷,并实现例如雾度方面的优异的光学特性。

[0294] 此外,吹扫可以通过在 $1\text{atm}$ 至 $2\text{atm}$ 的内部压力下用惰性气体吹扫罐来进行。在这些条件下的吹扫可以去除聚合物溶液中的水分,减少杂质,从而提高反应收率,并获得例如雾度方面的优异的光学性能,和机械性能。

[0295] 惰性气体可以是选自自由氮气、氦气(He)、氖气(Ne)、氩气(Ar)、氪气(Kr)、氙气(Xe)和氡气(Rn)组成的组中的至少一种,但不限于此。具体地,惰性气体可以是氮气。

[0296] 真空脱气和用惰性气体吹扫可在分开的步骤中进行。

[0297] 例如,可以进行真空脱气步骤,然后使用惰性气体进行吹扫,但不限于此。

[0298] 真空脱气和/或用惰性气体吹扫可改善由此制备的聚酰胺-酰亚胺基膜的表面物理性能。

[0299] 如果聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的老化步骤(S120)和聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的脱气步骤(S130)都进行,则可以在聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的老化步骤(S120)之后进行聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的脱气步骤(S130),或者,聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的老化步骤(S120)可以在聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的脱气步骤(S130)之后进行。或者,聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的老化步骤(S120)、聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的脱气步骤(S130)和聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的老化步骤(S120)可以依次进行。

[0300] 根据一实施方案,搅拌溶液的步骤可以在流延聚合物溶液之前进行,这将在后面描述。

[0301] 搅拌溶液的步骤可以在 $120\text{rpm}$ 至 $500\text{rpm}$ 的转速下进行。搅拌溶液的步骤可以在 $120\text{rpm}$ 至 $450\text{rpm}$ 、 $120\text{rpm}$ 至 $400\text{rpm}$ 、 $150\text{rpm}$ 至 $400\text{rpm}$ 、 $150\text{rpm}$ 至 $350\text{rpm}$ 、 $200\text{rpm}$ 至 $350\text{rpm}$ 或 $200\text{rpm}$ 至 $300\text{rpm}$ 的转速下进行。

[0302] 搅拌溶液的步骤可以在 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $3^{\circ}\text{C}$ 至 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $3^{\circ}\text{C}$ 至 $15^{\circ}\text{C}$ 、 $3^{\circ}\text{C}$ 至 $12^{\circ}\text{C}$ 、 $3^{\circ}\text{C}$ 至 $10^{\circ}\text{C}$ 、 $5^{\circ}\text{C}$ 至 $10^{\circ}\text{C}$ 、或 $6^{\circ}\text{C}$ 至 $8^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0303] 搅拌溶液的步骤可以在制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的步骤(S100)之后进行。

[0304] 具体地,搅拌溶液的步骤可以在以下步骤之后进行:制备聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液(S100)、调节聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的粘度(S110)、聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶



液的老化步骤(S120)和/或聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液的脱气步骤(S130)。

[0305] 更具体地,可以在流延聚合物溶液之前进行在位于流延模具上方的搅拌机中搅拌溶液的步骤。

[0306] 搅拌机可以包括搅拌轴和耦合到搅拌轴的叶轮。

[0307] 搅拌机的叶轮可以是桨叶、分散均质器叶片、螺旋桨、锚式叶片、闸式叶片、带状叶片、螺旋式、布鲁马金式、涡轮叶片、弯叶桨、螺旋推进式叶片或平叶片涡轮类型,但不限于此。例如,搅拌机的叶轮可以是桨叶。更具体地,搅拌机的叶轮可以是桨叶型,其中叶片形成多级,但不限于此。

[0308] 在溶液搅拌后,聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液中包含的填料的直径(D50)可为500nm至3,000nm。具体地,在溶液搅拌后,聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液中所含的填料的直径(D50)可以为500nm或更大、700nm或更大、800nm或更大、或1,000nm或更大,并且可以为3,000nm或更小、2,800nm或更小、或2,500nm或更小。

[0309] 搅拌溶液后的聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液对应于后述的流延的聚合物溶液。

[0310] 由于在上述搅拌条件下进行搅拌步骤,因此可以将聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值控制在上述范围内,当进行例如硬涂层等后处理时,可以提高其与硬涂层的附着力。因此,当应用于产品时,可以显著减少与硬涂层的分层现象。此外,即使在紫外线光源照射特定时间后,也可以保持其与硬涂层的优异的附着力,附着力几乎没有降低。

[0311] 此外,由于溶液搅拌后的聚酰胺-酰亚胺基聚合物溶液中所含的填料的粒径(D50)满足上述范围,因此可以将聚酰胺-酰亚胺基膜的rSE值控制在特定范围内,并且可以提高已应用该膜的例如用于显示装置的覆盖窗或显示装置的最终产品的质量可靠性和产品成品率。

[0312] 可以流延聚合物溶液以制备凝胶片(S200)。

[0313] 例如,聚合物溶液可在载体上被挤出、涂覆和/或干燥以形成凝胶片。

[0314] 此外,聚合物溶液的流延厚度可以为200 $\mu\text{m}$ 至700 $\mu\text{m}$ 。当聚合物溶液被流延至上述范围内的厚度时,在干燥和热处理后制成的最终膜可以具有适宜且均匀的厚度。

[0315] 如上所述,聚合物溶液在室温下可具有80,000cps至500,000cps的粘度。由于粘度满足上述范围,聚合物溶液可以流延到均匀厚度而没有缺陷,并且可以形成具有基本均匀厚度的聚酰胺-酰亚胺基膜,而在干燥过程中没有局部/部分厚度变化。

[0316] 流延聚合物溶液,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 或80 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥5分钟至60分钟,以制备凝胶片。具体地,将聚合物溶液在70 $^{\circ}\text{C}$ 至140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥15分钟至40分钟以制备凝胶片。

[0317] 聚合物溶液的溶剂可在干燥过程中部分或全部挥发以制备凝胶片。

[0318] 干燥的凝胶片可经热处理以形成聚酰胺-酰亚胺基膜(S300)。

[0319] 例如,凝胶片的热处理可以通过热固化装置进行。

[0320] 热处理凝胶片的步骤包括通过至少一个加热器进行热处理。

[0321] 此外,对凝胶片材进行热处理的步骤还可以包括用热空气进行热处理。

[0322] 在一实施方案中,对凝胶片进行热处理的步骤包括用热空气进行热处理;以及通过至少一个加热器进行热处理。

[0323] 在一实施方案中,如果使用热空气进行热处理,则可以均匀地提供热量。如果加热

不均匀,则无法获得令人满意的表面粗糙度,或者表面质量可能不均匀,并且表面能可能会过高或过低。

[0324] 热空气热处理可以在60°C至500°C的温度范围内进行5分钟至200分钟。具体地,凝胶片的热处理可在80°C至350°C的温度范围内以2°C/min至80°C/min的升温速率进行10分钟至150分钟。

[0325] 在这种情况下,凝胶片的热处理的初始温度可以为60°C或更高。具体地,凝胶片热处理的起始温度可以为80°C至180°C。此外,热处理的最高温度可以是200°C至500°C。

[0326] 此外,凝胶片的热处理可以分两个或更多个阶段进行。具体地,可以在第一热空气处理阶段和第二热空气处理阶段中依次用热空气对凝胶片进行热处理。第二热空气处理阶段的温度可高于第一热空气处理阶段中的温度。

[0327] 在一实施方案中,对凝胶片进行热处理的步骤可包括通过至少一个加热器进行热处理,具体地,通过多个加热器进行热处理。

[0328] 至少一个加热器可以包括红外加热器。然而,至少一个加热器的类型不限于以上示例并且可以进行各种更改。

[0329] 具体地,多个加热器可以包括红外加热器。更具体地,第一加热器、第二加热器和第三加热器可以各自包括红外加热器。

[0330] 至少一个加热器的热处理可以在300°C或更高的温度范围内进行。具体地,至少一个加热器可以在300°C至500°C的温度范围内进行1分钟至30分钟的热处理。

[0331] 随后,在凝胶片的热处理步骤之后,可以在移动固化膜的同时进行冷却固化膜的步骤。

[0332] 在固化膜移动的同时进行冷却该固化膜的步骤可包括以100°C/min至1,000°C/min的速率降低温度的第一降温步骤和以40°C/min至400°C/min的速率降低温度的第二降温步骤。

[0333] 在这种情况下,具体地,在第一降温步骤之后进行第二降温步骤。第一降温步骤的降温速率可快于第二降温步骤的降温速率。

[0334] 例如,第一降温步骤的最大速率比第二降温步骤的最大速率快。或者,第一降温步骤的最小速率快于第二降温步骤的最小速率。

[0335] 如果以这种多阶段方式进行冷却固化膜的步骤,则可以使固化膜的物理性能进一步稳定,并且在较长时间内可以更稳定地保持在固化步骤中获得的膜的光学性能和机械性能。

[0336] 此外,也可进行使用卷绕机将冷却后的固化膜卷绕的步骤。

[0337] 在这种情况下,干燥时凝胶片在带上的移动速度与卷绕时固化膜的移动速度之比为1:0.95至1:1.40。具体地,移动速度的比可以为1:0.99至1:1.20、1:0.99至1:1.10、或1:1.01至1:1.10,但不限于此。

[0338] 如果移动速度之比在上述范围之外,则固化膜的机械性能可能会受损,并且柔韧性和弹性性能可能会劣化。

[0339] 在制备聚酰胺-酰亚胺基膜的方法中,根据以下关系1的厚度变化(%)可以为3%至30%。具体地,厚度变化(%)可以是5%至20%,但不限于此。

[0340] [关系式1]厚度变化(%) =  $(M1 - M2) / M2 \times 100$

[0341] 在关系式1中, M1是凝胶片的厚度( $\mu\text{m}$ ), M2是卷绕时冷却的固化膜的厚度( $\mu\text{m}$ )。

[0342] 通过上述制备方法制备的聚酰胺-酰亚胺基膜, 具有优异的机械性能, 以及在与硬涂层的附着力和对紫外线光源的耐光性方面也均表现优异, 从而可以实现高度可靠的质量。由于聚酰胺-酰亚胺基膜即使暴露在背光或室外阳光下也具有优异的外观质量, 因此可适用于各种用途。例如, 聚酰胺-酰亚胺基膜不仅可以应用于显示装置, 还可以应用于太阳能电池、半导体装置、传感器等。

[0343] 通过上述聚酰胺-酰亚胺基膜的制备方法制备的聚酰胺-酰亚胺基膜的细节如上所述。

[0344] 实施本发明的实施方案

[0345] 在下文中, 将参考实施例更详细地描述以上说明。然而, 这些实施例用于说明本发明, 本发明的范围不限于此。

[0346] [实施例1]

[0347] 在氮气气氛下, 在 $20^{\circ}\text{C}$ 下以二甲基乙酰胺(DMAc)作为有机溶剂加入温度可控反应器。然后, 将作为芳香二胺的2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)缓慢添加到其中并溶解。

[0348] 随后, 向其中缓慢添加2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA), 并搅拌1小时。

[0349] 然后, 添加对苯二甲酰氯(TPC), 然后搅拌1小时。并且以摩尔计, 以引入总量的94%的量添加间苯二甲酰氯(IPC), 然后搅拌1小时, 从而制备第一聚合物溶液。

[0350] 测量由此制备的第一聚合物溶液的粘度。如果测得的粘度未达到目标粘度, 则按重量计, 制备浓度为10%的DMAc有机溶剂中的IPC溶液, 并将其添加到第一聚合物溶液中, 然后搅拌30分钟。重复该步骤, 直到粘度达到200,000cps, 从而制备第二聚合物溶液。

[0351] 此外, 将分散在DMAc有机溶剂中的硫酸钡溶液(固体含量为18.2%)添加到第二聚合物溶液中, 使得基于聚酰胺-酰亚胺基聚合物的固体总重量, 膜中填料的含量为1,500ppm, 然后搅拌1小时。

[0352] 随后, 将第二聚合物溶液转移到罐中, 并在 $-10^{\circ}\text{C}$ 下储存。脱气1.5小时, 使罐内压力达到0.3巴。该罐用内部压力为1.5atm的氮气吹扫。吹扫后, 将第二聚合物溶液在罐中储存30小时。

[0353] 之后, 在位于流延模具上方的搅拌机(具有多级叶片的桨式叶轮)中以 $6^{\circ}\text{C}$ 的温度和200rpm的转速搅拌第二聚合物溶液的同时, 将其流延在不锈钢带上。然后用 $80^{\circ}\text{C}$ 的热空气干燥30分钟以制备凝胶片。

[0354] 然后, 在传送凝胶片的同时, 以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $350^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行加热, 然后在最高温度下热处理约25分钟。其后, 通过以约 $800^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温以进行第一降温步骤, 随后以约 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温以进行第二降温步骤, 从而获得使用卷绕机卷绕的膜。在这种情况下, 干燥时带上凝胶片的传送速度为 $1\text{m}/\text{s}$ 。控制卷绕机的速度, 使得干燥时凝胶片在带上的移动速度与卷绕时膜的移动速度之比在1:1.01至1:1.10的范围内。

[0355] 聚酰胺-酰亚胺基聚合物的具体组成和摩尔比描述于下表1。

[0356] [实施例2-6和对比例1-3]

[0357] 如以下表1所示,膜均以与实施例1相同的方式制备,除了聚合物的组成和摩尔比、填料的类型和含量、搅拌条件等发生了改变。

[0358] [评估实施例]

[0359] 测量并评估在实施例和对比例中制备的膜的以下性能。结果如下表1所示。

[0360] 评估例1:透射率和雾度的测量

[0361] 根据JIS K 7136标准,使用由日本电色工业株式会社(Nippon Denshoku Kogyo)制造的雾度计NDH-5000W测量透射率和雾度。

[0362] 评估例2:黄色指数的测量

[0363] 黄色指数(YI)是根据ASTM-E313标准在d65和10°的条件下,使用分光光度计(UltraScan PRO,Hunter Associates Laboratory)测量的。

[0364] 评估例3:聚合物溶液中填料粒径(D50)的测量

[0365] 样品(包含填料的聚合物溶液和搅拌后流延的聚合物溶液)使用DMAc溶剂以50:1的重量比稀释。使用Horiba LB-550仪器在25°C的试池架温度下持续60秒,测量填料的粒径三次。表1显示了三个测量值的平均值。

[0366] 评估例4:接触角和表面能的测量

[0367] 清洁实施例和对比例的聚酰胺-酰亚胺基膜的表面。然后,将KRUSS的MSA(移动式表面分析仪)放置于表面,通过OWRK方法计算水的接触角、二碘甲烷的接触角和表面能。同一测量重复5次,计算除最高值和最低值之外的3次测量的平均值。这些测量是在聚酰胺-酰亚胺基膜的第一面(带一面)和第二面(空气一面的每一个上进行的,并且如以下表1所示。

[0368] 评估例5:硬涂层附着力的测量

[0369] 5-1:聚酰胺-酰亚胺基复合膜的制备

[0370] 54.32重量份聚氨酯丙烯酸酯低聚物(PU9800,Miwon Specialty Chemical),23.28重量份多官能团度丙烯酸酯单体(M300,Miwon Specialty Chemical),19.4重量份的硅溶胶(MA-ST,Nissan Chemical),其中以重量计,细二氧化硅颗粒(平均粒径:10nm-15nm)以30%的量分散在甲醇中,以及3重量份的光引发剂(I-184,BASF)使用搅拌机复合以制备用于形成硬涂层的组合物。

[0371] 其后,基于用于形成硬涂层的组合物的固体含量的100重量份,向其添加100重量份的作为溶剂的甲基异丁基酮,将其搅拌,然后通过模具涂覆方法将其施加到实施例和对比例中制备的聚酰胺-酰亚胺基膜的第二面(空气一面)。随后,其通过80°C的干燥室以干燥溶剂约1分钟,然后通过高压汞灯以1,000mJ/cm<sup>2</sup>的光剂量照射的紫外线来固化,从而形成厚度为5μm的涂覆膜。

[0372] 5-2:附着力评估(划格试验)

[0373] 根据ASTM D3359评估方法评估附着力。具体地,将划线刀(Elcometer的107-1542)垂直竖立在已形成硬涂层的复合膜样品的表面上,并施加一定的力将其从上到下牵引。然后将样品旋转90度,并再次以相同的方式从上到下牵引。此处,施加力使得仅硬涂层被断开,而根据实施例和对比例的聚酰胺-酰亚胺基膜没有被断开。使用刷子清洁复合膜的表面,并将胶带附着到横切表面。在快速移除胶带后,检查硬涂层是否脱落。

[0374] 在此,如果0%被剥离,则评估为5B;如果大于0%-5%被剥离,则评估为4B;如果大于5%-15%被剥离,则评估为3B;如果大于15%-35%被剥离,则评估为2B;如果大于35%-

65%被剥离,则评估为1B;以及如果大于65%被剥离,则评估为0B。结果如下表1所示。

[0375] 评估例6:耐光性评估

[0376] 通过根据评估例5的方法评估硬涂层的附着力。结果如表1中紫外线照射前一栏所示。其上已形成硬涂层的聚酰胺-酰亚胺基复合膜的一面用波长为340nm的紫外线以0.63W/m<sup>2</sup>的剂量和60°C的温度照射72小时。然后,根据评估例5-2进行划格试验,以评估硬涂层的附着力。结果如表1中紫外线照射后一栏所示。

[0377] [表1]

	评估例 1	评估例 2	评估例 3	评估例 4	评估例 5	评估例 6	对比例 1	对比例 2	对比例 3	
二胺化合物 (摩尔比)	TFMB 100	TFMB 100	TFMB 100	TFMB 100	TFMB 100	TFMB 100	TFMB 100	TFMB 100	TFMB 100	
二酐化合物 (摩尔比)	6FDA 7	6FDA 7	6FDA 7	6FDA 7	6FDA 11 BPDA 34	6FDA 11 BPDA 34	6FDA 7	6FDA 7	6FDA 7	
二羧基化合物 (摩尔比)	TPC 71 IPC 22	TPC 71 IPC 22	TPC 71 IPC 22	TPC 71 IPC 22	TPC 55	TPC 55	TPC 71 IPC 22	TPC 71 IPC 22	TPC 71 IPC 22	
填料类型	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	
填料含量(ppm)	1,500	1,500	1,000	1,500	1,500	1,500	1,500	1500	1,500	
搅拌条件	转速(rpm)	200	300	200	200	200	200	100	100	0
	工艺温度(°C)	6	8	6	6	6	6	2	2	2
聚合物溶液中填料的 D50 (nm)	1,328.3	1,131.6	1,218.6	2,047.2	1,872.7	2,231.8	5,357.1	3,485.8	5,522.1	
接触角(°)	水 空气一面 (Ap2)	74.38	73.67	73.78	78.44	75.63	80.98	89.1	87.18	91.4
	水 带一面 (Ap1)	74.26	76.73	79.16	75.1	74.82	78.05	80.98	76.58	81.29
	dAp	0.12	3.06	5.38	3.34	0.81	2.93	8.12	10.6	10.11
	DII 空气一面 (Ad2)	43.97	40.48	44.07	43.08	42.84	44.18	63.08	56.5	62.81
	DII 带一面 (Ad1)	41.49	38.28	42.25	43.89	42.26	44.93	44.18	42.57	43.28
	dAd	2.48	2.2	1.82	0.81	0.58	0.75	18.9	13.93	19.53
表面能 (达因)	空气一面 (第二面) SE2	43.62	45.26	43.84	42.38	43.55	41.04	30.03	33.59	29.45

[0378]

	带一面 (第一面) SE1	44.63	44.91	42.47	43.36	44.11	41.77	41.04	43.28	41.32
	rSE	1.023	0.992	0.969	1.023	1.013	1.018	1.367	1.288	1.403
附着力评估	紫外线照射前	5B	5B	5B	5B	5B	5B	4B	4B	4B
	紫外线照射后	4B	5B	5B	4B	4B	4B	2B	3B	2B
Tt/Hz (%)		88.4/0.3	88.4/0.4	88.5/0.2	88.1/0.6	88.7/0.4	88.7/0.5	88.3/0.7	88.1/1.0	88.3/0.8
YI		1.8	1.8	1.9	2.5	2.7	2.8	1.9	2.1	2.2

[0379]

[0380] 参考图1,在根据实施例的将rSE值(第一表面的表面能/第二表面的表面能)调整为0.8至1.25的膜中,当进行划格试验时,在紫外线照射前,其与硬涂层的附着力为5B或更高,紫外线照射后,其与硬涂层的附着力为4B或更高,证明了其优异的附着力和耐光性。

- [0381] 附图标记说明
- [0382] 100:聚酰胺-酰亚胺基膜
- [0383] 101:第一面 102:第二面
- [0384] 200:功能层
- [0385] 300:聚酰胺-酰亚胺基复合膜、覆盖窗
- [0386] 400:显示单元
- [0387] 500:粘合层

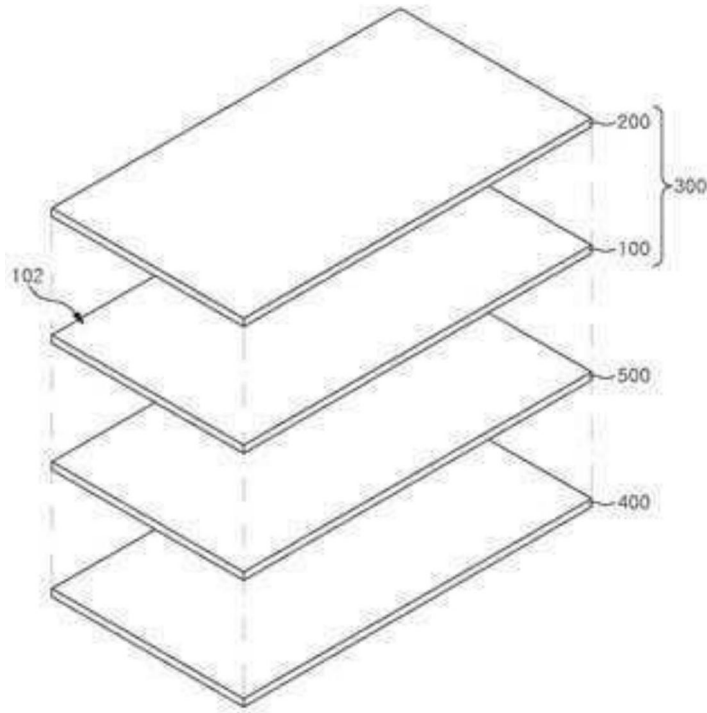


图1

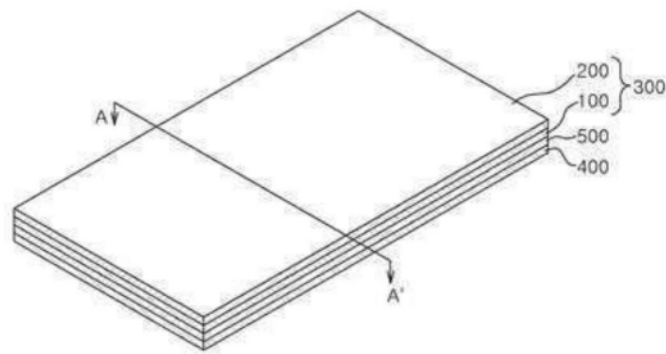


图2

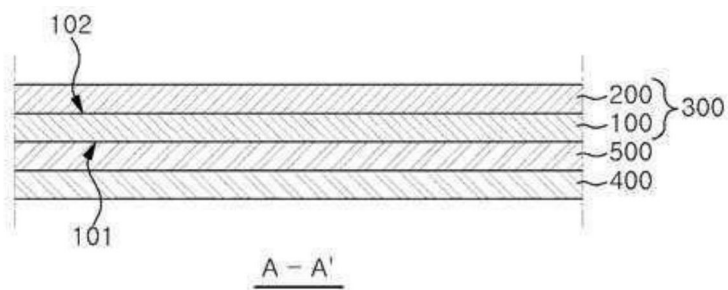


图3

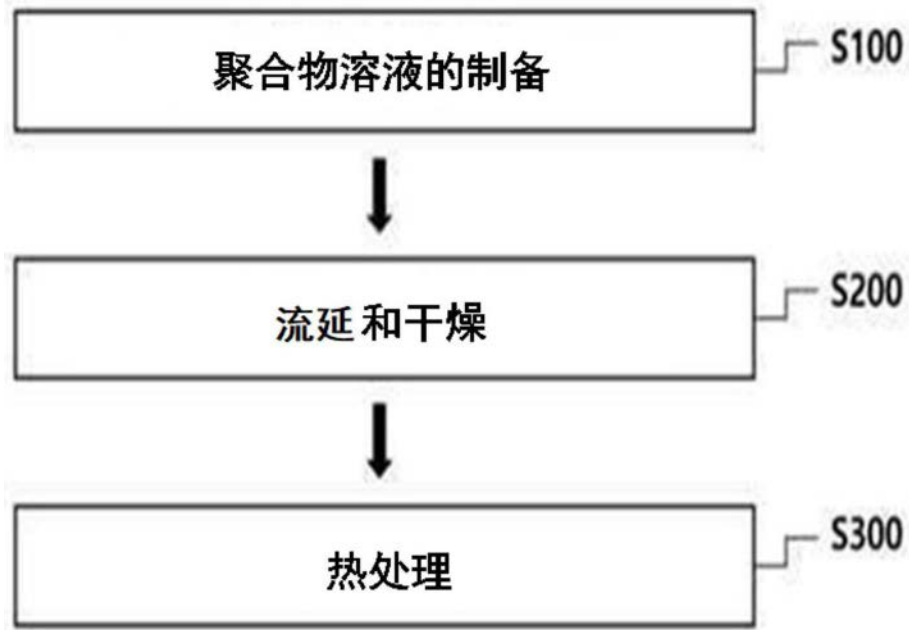


图4