

⑫ 公開特許公報(A)

平4-8733

⑤Int. Cl.⁵
 C 08 G 73/10
 C 08 J 5/18
 C 08 L 79/08
 // C 08 L 79:08

識別記号
 NTE
 CFG
 LRE

庁内整理番号
 8830-4 J
 8517-4 F
 8830-4 J

④公開 平成4年(1992)1月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑤4発明の名称 透明ポリイミドフィルム

②1特 願 平2-110499

②2出 願 平2(1990)4月27日

⑦2発 明 者 佐々木 重 邦 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式
 会社内
 ⑦2発 明 者 松 浦 徹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式
 会社内
 ⑦2発 明 者 西 史 郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式
 会社内
 ⑦2発 明 者 安 藤 慎 治 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式
 会社内
 ⑦1出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
 ⑦4代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

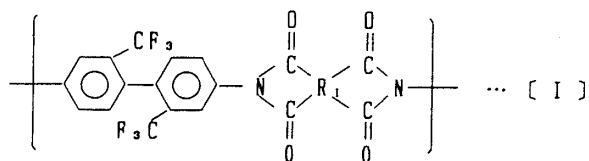
明 細 書

1. 発明の名称

透明ポリイミドフィルム

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式 I :



(式中 R₁ は 4 価の有機基を示す) で表される繰返し単位を有するポリイミド、ポリイミド共重合体又はポリイミド混合物を主構成要素とすることを特徴とする透明ポリイミドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明性に優れたポリイミドフィルムに関する。

〔従来技術〕

透明なプラスチックフィルムは、新しい光学機器の開発に伴い、適用先が飛躍的に拡大しつつある。簡単なものとしてはオーバーヘッドプロジェクタ用や製版・トレーシング用としての用途がある。また機能をもたせたものとしては、タッチパネルなどに使用される透明導電性フィルムや、熱線反射フィルムなどの用途がある。またこれまでガラス板、アクリル板などの硬質板が使われていた用途にフレキシビリティ、易成形性に特徴を持つ透明フィルムが置き換わる傾向にある。最近特に多く使われている透明フィルムとしてはポリエチレンテレフタレートフィルムがある。しかしポリエチレンテレフタレートは耐熱性の点で用途によっては問題がある。今後の透明フィルムの開発の流れは、耐熱性の向上といえる。

耐熱性を向上させた透明フィルムとしては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのスーパーエンジニアリングプラスチックから作製した透明フィルムが上市されている。またポリ

イミド系の透明フィルムとしてはポリエーテルイミドフィルムがあるが、これらの透明フィルムの耐熱性は150～200℃程度である。より一層の耐熱性の向上が期待されている。

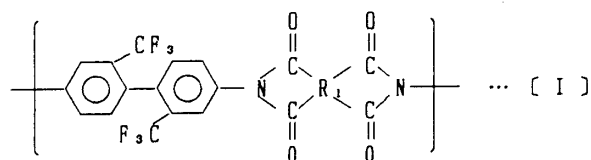
〔発明が解決しようとする課題〕

従来の技術で述べたようにこれまでの透明フィルムの耐熱性はまだ十分とはいえない。

本発明は、耐熱性に優れている透明フィルムを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明は透明ポリイミドフィルムに関する発明であって、下記一般式I：



(式中R₁は4価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有するポリイミド、ポリイミド共重

酸二無水物、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物等が挙げられる。この中でピロメリット酸のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物であるトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。

またジアミンとしては、2,2'-ジ(ビストリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを単独で用いるのが好ましいが、それ以外のジアミンを併用してもよい。その場合のジアミンとしては、3,3'-ジ(ビストリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-p-terフェニル等が挙げられる。本発明に使用する2,2'-ジ(ビストリフルオロメチル)-4,4'-

合体又はポリイミド混合物を主構成要素とすることを特徴とする。

本発明者らは種々のポリイミド及びポリイミド混合物についてフィルムを作製し、透明性と耐熱性の両性能を合せ持つ透明フィルムについて鋭意検討した。その結果、特定のジアミンを用いてポリイミドを作製することにより、所期の目的が達成され、耐熱性に優れた透明ポリイミドフィルムを得ることができた。

本発明に用いるポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物を製造する時に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット

-ジアミノビフェニルの製造方法は、例えば日本化学会誌、第1972巻、第3号、第675～676頁(1972)に記載されている。

本発明に使用するポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物の前駆体であるポリアミック酸の製造方法は、通常のパリアミック酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸二無水物共単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸二無水物を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。

前述のポリアミック酸などの重合溶液及び製膜用のポリマー溶液において、その溶液の濃度は5～40wt%が適切であり、また好ましくは

10～25wt%である。

また前記ポリマー溶液の回転粘度(25℃)は、50～5000ポアズであることが好適である。

本発明のポリイミドフィルムの製造方法としては、例えばポリアミック酸溶液を、ガラス板、銅板、アルミニウム板などの平滑な平板、金属製の回転ドラム又は金属製のベルトなど支持体表面上に流延して、均一な厚さのポリアミック酸薄膜を形成する。その薄膜を70から200℃まで段階的に加熱し、徐々に溶媒を除去して固化膜を形成する。その後この固化膜を支持体からはく離し250～350℃の間の温度で処理し、厚さ1～150μmの透明ポリイミドフィルムを得る。

[実施例]

以下、いくつかの実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

光透過率は、カブラプリズムを通して波長

した。このアルミ板を10% HCl水溶液に浸し、アルミ板を溶解して膜厚30μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度は610℃、波長633nmでの光透過率は0.85dB/cmであった。

実施例2～6

実施例1において使用したピロメリット酸二無水物の代りに、後記表1に示した酸無水物を用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。これらの熱分解温度、光透過率を後記表1に他の例と共に示した。

実施例7～15

実施例1において使用したピロメリット酸二無水物の代りに、表1に示した酸無水物の混合物を用いて、実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。これらの熱分解温度、光透過率を表1に示した。

実施例16

実施例1で作製したポリアミック酸溶液17gと実施例4で作製したポリアミック酸溶液33

633nmのHe-Neレーザのビーム光をポリイミドフィルム内に透過させ、このとき発生する散乱光の強度をフィルム面に垂直な方向から測定し、透過経路に沿う散乱光強度の変化から光透過損失を計算し、求めた。熱分解温度は窒素気流下10℃/分の速度で昇温した時の10wt%重量減少時の温度で示した。

実施例1

三角フラスコにピロメリット酸二無水物43.6g(0.2mol)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル64.0g(0.2mol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMA)1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間かくはんし、ポリアミック酸のDMA溶液を得た。この溶液の粘度は約80ポアズであった。

前記のポリアミック酸溶液を使用してアルミ板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、更に350℃で1時間で加熱キュア

gを混合し、実施例1に示した方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度は546℃、波長633nmでの光透過率は0.59dB/cmであった。

実施例17～20

実施例16において実施例1で作製したポリアミック酸溶液と実施例4で作製したポリアミック酸溶液の重量比を表1の実施例17～20に示した重量比に置き換え、実施例16と同様の方法でポリイミドフィルムを作製した。これらの熱分解温度、光透過率を表1に示した。

比較例1

実施例1において使用した2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルの代りに、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニルを用い、実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度は569℃、波長633nmでの光透過率は36dB/cmであった。

比較例2

実施例 4 において使用した 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニルの代りに、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを用い、実施例 4 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度は 533℃、波長 633 nm での光透過率は 5.6 dB/cm であった。

表 1 透明性フィルムの特性 (その 1)

実施例 参考例	酸 無 水 物 等	光 透 過 率 (dB/cm)	熱 分 解 温 度 (℃)
実施例 1	ピロメリット酸二無水物	0.85	610
実施例 2	3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物	0.80	602
実施例 3	3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物	0.82	585
実施例 4	2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物	0.50	569
実施例 5	トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物	0.65	584
実施例 6	1, 4-ジ (トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物	0.63	496
実施例 7	実施例 1 の酸無水物 10 mol% 実施例 4 の酸無水物 90 mol%	0.53	529
実施例 8	実施例 1 の酸無水物 20 mol% 実施例 4 の酸無水物 80 mol%	0.56	542
実施例 9	実施例 1 の酸無水物 30 mol% 実施例 4 の酸無水物 70 mol%	0.60	544
実施例 10	実施例 1 の酸無水物 40 mol% 実施例 4 の酸無水物 60 mol%	0.63	545
実施例 11	実施例 1 の酸無水物 50 mol% 実施例 4 の酸無水物 50 mol%	0.67	541
実施例 12	実施例 1 の酸無水物 60 mol% 実施例 4 の酸無水物 40 mol%	0.73	551
実施例 13	実施例 1 の酸無水物 70 mol% 実施例 4 の酸無水物 30 mol%	0.76	557
実施例 14	実施例 1 の酸無水物 80 mol% 実施例 4 の酸無水物 20 mol%	0.79	557

表 1 透明性フィルムの特性 (その2)

実施例 参考例	酸 無 水 物 等	光 透 過 率 (dB/cm)	熱 分 解 温 度 (℃)
実施例 15	実施例 1 の酸無水物 9 0 mol% 実施例 4 の酸無水物 1 0 mol%	0.82	598
実施例 16	実施例 1 のポリアミック酸 3 4 wt% 実施例 4 のポリアミック酸 6 6 wt%	0.59	546
実施例 17	実施例 1 のポリアミック酸 5 0 wt% 実施例 4 のポリアミック酸 5 0 wt%	0.67	561
実施例 18	実施例 1 のポリアミック酸 6 6 wt% 実施例 4 のポリアミック酸 3 4 wt%	0.67	569
実施例 19	実施例 1 のポリアミック酸 7 5 wt% 実施例 4 のポリアミック酸 2 5 wt%	0.73	588
実施例 20	実施例 1 のポリアミック酸 8 0 wt% 実施例 4 のポリアミック酸 2 0 wt%	0.80	598
比較例 1	酸無水物：ピロメリット酸二無水物 ジアミン：2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル	36	569
比較例 2	酸無水物：2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物 ジアミン：2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル	5.6	533

〔発明の効果〕

以上述べてきたように、本発明のポリイミドフィルムは耐熱性に優れ、かつ透明性に優れているため、これを用いることにより各種光関連部品、機器の高信頼化を図ることができる。

特許出願人 日本電信電話株式会社
 代理人 中 本 宏
 同 井 上 昭
 同 吉 嶺 桂