

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 000**

51 Int. Cl.:

**B29C 41/24** (2006.01)

**B29C 55/02** (2006.01)

**C08G 73/10** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**B29K 79/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08752942 .6**

96 Fecha de presentación: **19.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2147766**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54 Título: **Procedimiento y aparato de producción de película de resina transparente incolora**

30 Prioridad:

**24.05.2007 JP 2007138074**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**03.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**03.12.2012**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(100.0%)  
5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME  
CHIYODA-KU TOKYO 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**OISHI, JITSUO;  
HIRAMATSU, SOTARO y  
KIHARA, SHUTA**

74 Agente/Representante:

**ZEA CHECA, Bernabé**

ES 2 392 000 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato de producción de película de resina transparente incolora.

5 **[Campo técnico]**

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora que contiene un ácido poliámico o una poliimida que presenta una excelente transparencia incolora, resistencia al calor y planicidad, y un aparato de producción para la película de resina. La película de resina transparente incolora se utiliza como un sustrato transparente, un sustrato de transistor de película delgada y un sustrato de circuito impreso flexible de un dispositivo de visualización de cristal líquido y un dispositivo de visualización EL orgánico, y similares.

15 **[Estado de la técnica anterior]**

20 **[0002]** Los procedimientos de producción de películas de resina incluyen principalmente un procedimiento de moldeo por extrusión de masas fundidas, un procedimiento de moldeo "flow casting" de una solución, un procedimiento de calandrado y similares. De entre ellos, el procedimiento de moldeo "flow casting" es un procedimiento tal que una solución que tiene una resina disuelta en un disolvente (una solución de disolvente de la resina) se somete a moldeo "flow casting" sobre un soporte, tal como un tambor y una cinta, y el disolvente en la solución de disolvente se evapora por secado para proporcionar una película de resina. En el procedimiento de moldeo "flow casting", la película no recibe una fuerza física para proporcionar tales características que sea difícil que el polímero tenga orientación para evitar que se produzca la direccionalidad en las características ópticas y de resistencia, y así el procedimiento es adecuado para producir una resina para fines ópticos. Sin embargo, es necesario exponer la solución a una temperatura elevada superior a 240°C tras la evaporación del disolvente por secado en algunos tipos de disolventes, y la película de resina resultante sufre una reducción de la transmitancia total de luz y un aumento de la turbidez en función del tipo de resina, que se convierte en un problema significativo en los fines ópticos.

30 **[0003]** El polimetil metacrilato, que se ha utilizado como material plástico óptico, tiene baja birrefringencia y transparencia incolora, pero no es suficientemente resistente al calor y así no se puede aplicar a un fin óptico en el que se requiere una alta resistencia al calor. El policarbonato tiene una temperatura de transición vítrea relativamente alta, pero no se puede aplicar al mismo, ya que no satisface necesariamente la resistencia al calor que se requiere en un fin óptico y tiene elevada birrefringencia.

35 **[0004]** Se sabe que una poliimida tiene una alta resistencia al calor. Una poliimida común se obtiene a partir de un anhídrido tetracarboxílico aromático y una diamina aromática y presenta excelente resistencia al calor, resistencia química, propiedades mecánicas y características eléctricas debido a la rigidez de la molécula, la estabilidad de resonancia y el enlace químico fuerte, y por lo tanto se utiliza ampliamente en campos tales como los artículos moldeados, materiales compuestos, elementos eléctricos y electrónicos y similares. Además, también se ha desarrollado una poliimida capaz de fundirse bajo calor utilizando anhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico y un derivado reactivo del mismo (véase el documento de patente 1) y una poliimida transparente incolora obtenida por decoloración (véanse los documentos de patente 2 y 3).

45 **[0005]** En el documento de patente 4 se desvela un procedimiento de producción de una película de poliimida por moldeo de una solución de poliimida sobre un soporte, procedimiento en el que se elimina el disolvente por calentamiento en una atmósfera inerte, para evitar la oxidación de la película.

50 **[0006]** En el documento de patente 5 se desvela un procedimiento de preparación de una película de poliimida en la que una solución de ácido poliámico se moldea sobre un soporte y se seca para eliminar el disolvente. Posteriormente la película, enrollada con el soporte, se transfiere a un horno donde se calienta. Si el soporte está hecho de cobre, preferentemente se sopla en el horno un gas inerte para mantener la concentración de oxígeno inferior a un 1,0% en volumen.

55 **[0007]**

60 [Documento de Patente 1] Patente US 3639343  
 [Documento de Patente 2] JP-A-8-143666  
 [Documento de patente 3] JP-A-8-225645  
 [Documento de Patente 4] Publicación de Solicitud de Patente US 2004/0063898  
 [Documento de Patente 5] Publicación de Solicitud de Patente US 2006/0105185

**[Divulgación de la invención]**

**[Problemas a ser resueltos por la invención]**

5 **[0008]** Sin embargo, es difícil que los procedimientos convencionales de producción de poliimida (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 1 a 3) proporcionen de manera estable una poliimida con elevada transparencia incolora. Por consiguiente, un objeto de la presente invención es resolver los problemas, proporcionando de ese modo un procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora que tiene una elevada  
10 transparencia incolora y presenta una excelente resistencia al calor y planicidad, y proporcionando un aparato de producción de la película de resina.

**[Medios para resolver los problemas]**

15 **[0009]** Como resultado de serias investigaciones realizadas por los inventores para conseguir el objeto, se ha encontrado que se puede obtener una película de resina con elevada transparencia incolora mediante un procedimiento de moldeo "flow casting" de una solución que incluye un etapa concreta de secado, y así se ha llevado a cabo la presente invención.

20 **[0010]** Por consiguiente, la presente invención se refiere a [1] un procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora mediante un procedimiento de moldeo "flow casting" de una solución que contiene: moldeo "flow casting" de una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida sobre un soporte; y secado, conteniendo el procedimiento por lo menos la etapa (1), etapa (2) y la etapa (3) siguientes en el orden indicado:

25 (1) un etapa de moldeo "flow casting" de una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o poliimida sobre un soporte,

(2) una etapa de evaporación del disolvente orgánico mientras se sopla un gas con un contenido de oxígeno de entre un 0,001 y un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 170°C sobre el material de moldeo "flow casting", y la liberación del soporte como una película autoportante, y

30 (3) una etapa de realización de la etapa (3-1) y la etapa (3-2) siguientes en el orden indicado:

(3-1) una etapa de reducción de una proporción residual del disolvente orgánico en la película autoportante mientras se sopla un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 250°C sobre la película utilizando por lo menos un secador del tipo de inyección de un gas caliente, y

35 (3-2) una etapa de reducción de la proporción residual del disolvente orgánico en la película autoportante mientras se sopla un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 5% en volumen a una temperatura de entre 150 y 400°C sobre la película utilizando por lo menos un secador del tipo de inyección de un gas caliente.

40 **[0011]** La presente invención también se refiere a [2] un aparato de producción de una película de resina transparente incolora que tiene una transmitancia total de luz igual o superior a un 88%, un YI (índice de amarillo) igual o inferior a 3 y una turbidez igual o inferior a 1,5 mediante un procedimiento de moldeo "flow casting" de un líquido, conteniendo el aparato:

45 un dispositivo de formación de película que sopla un gas con un contenido de oxígeno de entre un 0,001 y un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 170°C sobre una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida que se ha sometido a moldeo "flow casting" sobre un soporte, lo que proporciona una película autoportante,

50 un dispositivo que libera la película autoportante del soporte, un secador del tipo de soplado de un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 250°C, y

55 un secador del tipo de soplado de un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 5% en volumen a una temperatura de entre 150 y 400°C.

**[Ventajas de la invención]**

60 **[0012]** Según la presente invención, se puede obtener una película de resina de este tipo que tenga una elevada transparencia incolora (con una transmitancia total de luz igual o superior a un 88%, un YI (índice de amarillo) igual o inferior a 3 y una turbidez igual o inferior a 1,5) y presenta una excelente resistencia al calor y planicidad. La película de resina transparente incolora se utilizan de manera efectiva como un sustrato transparente, un sustrato de transistor de película delgada y un sustrato de circuito impreso flexible de un dispositivo de visualización de cristal líquido y un dispositivo de visualización EL orgánico, y similares.

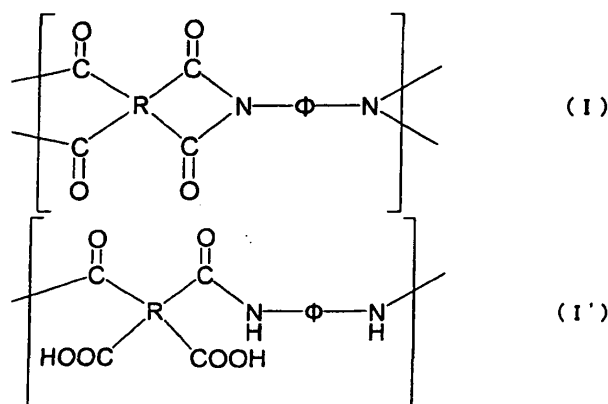
**[Mejor modo de llevar a cabo la invención]**

[0013] La presente invención es, como se ha descrito anteriormente, un procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora que contiene: moldeo "flow casting" de una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida sobre un soporte; y secado, en el que el procedimiento contiene por lo menos la etapa (1), etapa (2) y etapa (3) anteriormente mencionadas, en el orden indicado.

Etapa (1)

[0014] La etapa (1) es un etapa de moldeo "flow casting" de una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida sobre un soporte. Ejemplos preferentes del ácido poliámico o la poliimida utilizados en la etapa (1) incluyen una poliimida que tiene una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula general (I) (que se denominará en lo sucesivo en la presente memoria poliimida (A)) o un ácido poliámico que tiene una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula general (I') (que se denominará en lo sucesivo en la presente memoria ácido poliámico (A')).

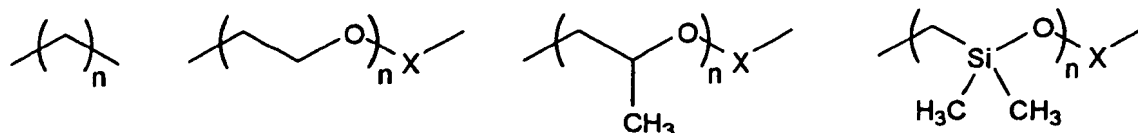
[0015]



En las fórmulas, R representa un grupo hidrocarburo alifático tetravalente o un grupo hidrocarburo alicíclico tetravalente teniendo cada uno de 4 a 39 átomos de carbono. El símbolo  $\Phi$  representa un grupo hidrocarburo alifático divalente, un grupo hidrocarburo alicíclico divalente, un grupo hidrocarburo aromático divalente o un grupo divalente que contiene una combinación de estos grupos, cada uno de los cuales tiene de 2 a 39 átomos de carbono, y puede contener como grupo de unión por lo menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O- y -S-.

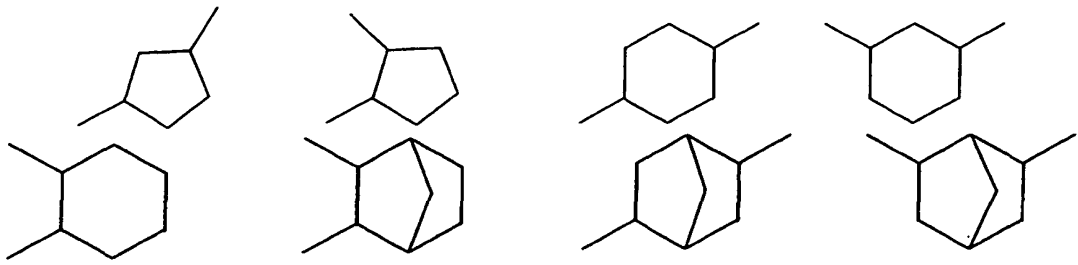
[0016] Los ejemplos del grupo hidrocarburo alifático tetravalente que tiene de 4 a 39 átomos de carbono representados por R incluyen un grupo butan-1,1,4,4-triilo, un grupo octan-1,1,8,8-triilo y un grupo decan-1,1,10,10-triilo. Los ejemplos del grupo hidrocarburo alicíclico tetravalente que tiene de 4 a 39 átomos de carbono representados por R incluyen un grupo ciclobutan-1,2,3,4-tetrailo, un grupo ciclopentan-1,2,4,5-tetrailo, un grupo ciclohexan-1,2,4,5-tetrailo, un grupo biciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3,5,6-tetrailo, un grupo biciclo[2.2.2]octan-2,3,5,6-tetrailo, un grupo 3,3',4,4'-dicrohexiltetrailo, un grupo 3,6-dimetilciclohexan-1,2,4,5-tetrailo y un grupo 3,6-difenilciclohexan-1,2,4,5-tetrailo. Los ejemplos del grupo hidrocarburo alifático divalente que tiene de 2 a 39 átomos de carbono, que tiene o no tiene el grupo de unión, representado por el símbolo  $\Phi$  incluyen grupos representados por las siguientes fórmulas estructurales.

[0017]



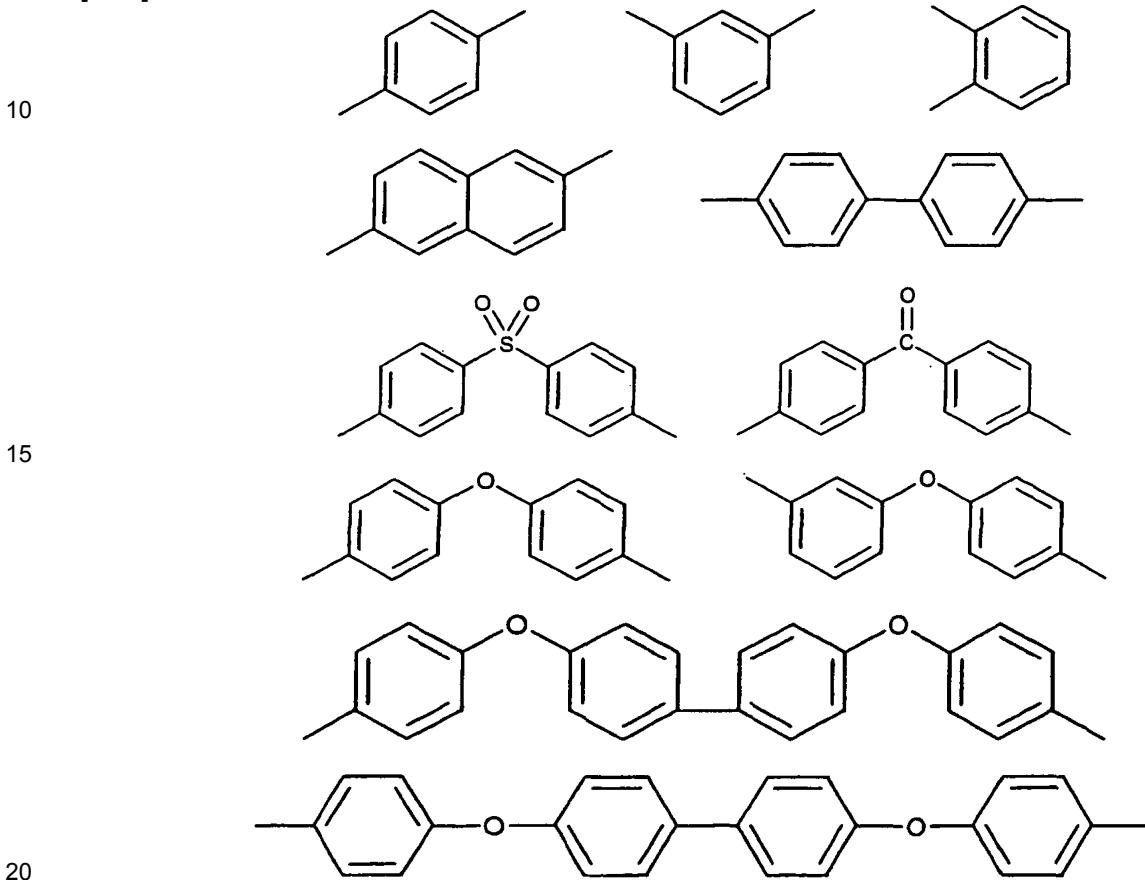
[0018] En las fórmulas estructurales, n representa el número de unidades repetitivas, y es preferentemente de 1 a 5, y más preferentemente de 1 a 3. La letra x representa un grupo alcandilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono, es decir, un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo trimetileno o un grupo propan-1,2-diilo, y preferentemente un grupo metileno. Los ejemplos del grupo hidrocarburo alicíclico divalente que tiene de 2 a 39 átomos de carbono, que tiene o no tiene el grupo de unión, representado por el símbolo  $\Phi$  incluyen grupos representados por las siguientes fórmulas estructurales.

[0019]



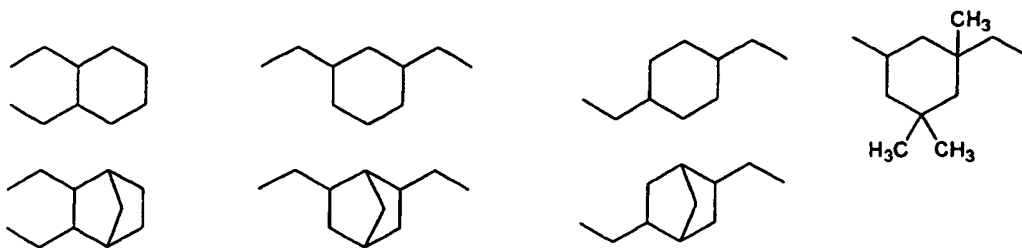
5 **[0020]** Los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 2 a 39 átomos de carbono, que tiene o no tiene el grupo de unión, representado por el símbolo  $\Phi$  incluyen grupos representados por las siguientes fórmulas estructurales.

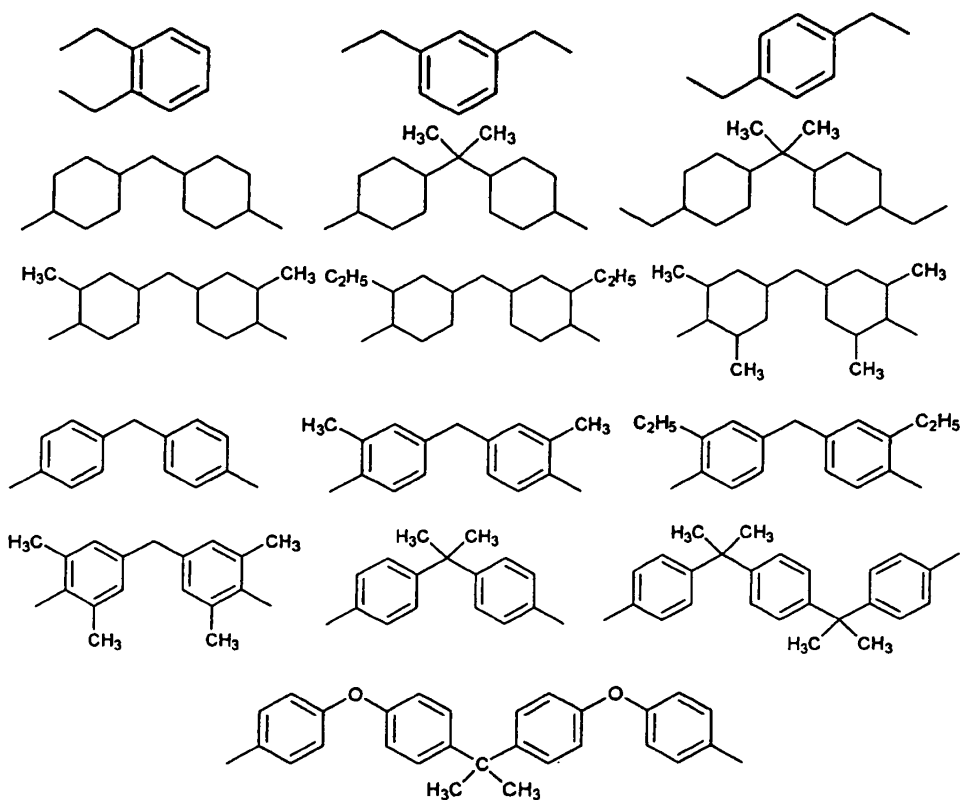
**[0021]**



25 **[0022]** Los ejemplos del grupo que contienen una combinación del grupo hidrocarburo alifático, del grupo hidrocarburo alicíclico y del grupo hidrocarburo aromático incluyen grupos representados por las siguientes fórmulas estructurales.

**[0023]**



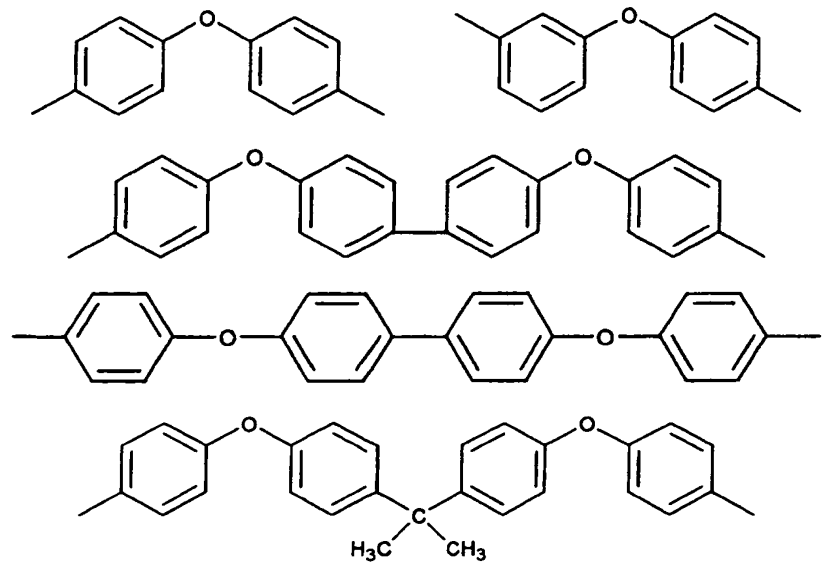


5

10

[0024] El grupo representado por el símbolo  $\Phi$  es preferentemente un grupo hidrocarburo aromático que tiene un grupo de unión y que tiene de 2 a 39 átomos de carbono o una combinación del grupo hidrocarburo aromático y un grupo hidrocarburo alifático, y más preferentemente grupos representados por las siguientes fórmulas estructurales.

[0025]



20

25

[0026] El ácido poliámico (A') corresponde a la estructura obtenida disociando una parte de los enlaces imida de la poliimida (A), como se ha descrito anteriormente, y se puede considerar que la descripción detallada para el ácido poliámico (A') corresponde a la poliimida (A). Por consiguiente, la poliimida (A) se describe más adelante como la representante.

30

[0027] La unidad repetitiva representada por la fórmula general (I) está contenida preferentemente en una cantidad de un 10 a un 100% en moles, más preferentemente de un 50 a un 100% en moles, aun más preferentemente de un 80 a un 100% en moles, y de manera especialmente preferente de un 90 a un 100% en moles, en base al total de

unidades repetitivas. El número de la unidad repetitiva de fórmula general (I) en una molécula de la poliamida (A) es de 10 a 2.000, y preferentemente de 20 a 200, y dentro del intervalo, resulta más preferente que la temperatura de transición vítrea sea de 230 a 350°C, y más preferentemente de 250 a 330°C.

5 **[0028]** La poliamida (A) se puede obtener por reacción de un ácido tetracarboxílico alifático o alicíclico o un derivado del mismo con una diamina o un derivado de la misma. Ejemplos del derivado de un ácido tetracarboxílico alifático o alicíclico incluyen un ácido tetracarboxílico alifático o alicíclico, un éster de tetracarboxilato alifático o alicíclico y un dianhídrido tetracarboxílico alifático o alicíclico. Entre el ácido tetracarboxílico alifático o alicíclico y el derivado del mismo, resulta preferente un dianhídrido tetracarboxílico alicíclico. Ejemplos del derivado de una  
10 diamina incluyen diisocianato y diaminosilano. Entre la diamina y el derivado de la misma, resulta preferente una diamina.

**[0029]** Los ejemplos del ácido tetracarboxílico alifático incluyen ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico. Los ejemplos del ácido tetracarboxílico alicíclico incluyen ácido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-ciclopentanotetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico, ácido biciclo[2.2.2]oct-7-eno-2 3,5,6-tetracarboxílico y ácido biciclo[2.2.2]octano-2,3,5,6-tetracarboxílico. Los Ejemplos del éster de tetracarboxilato alifático incluyen un éster de monoalquilo, un éster de dialquilo, un éster de trialquilo y un éster de tetraalquilo de los ácidos tetracarboxílicos alifáticos anteriormente mencionados. Los ejemplos del éster de tetracarboxilato alicíclico incluyen un éster de monoalquilo, un éster de dialquilo, un éster de trialquilo y un éster de tetraalquilo de los ácidos  
20 tetracarboxílicos alicíclicos mencionados anteriormente. El resto grupo alquilo del mismo es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y más preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos del dianhídrido tetracarboxílico alifático incluyen dianhídrido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico. Los ejemplos del dianhídrido tetracarboxílico alicíclico incluyen dianhídrido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, dianhídrido 1,2,4,5-ciclopentanotetracarboxílico, dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico, dianhídrido biciclo[2.2.2]oct-7-eno-2 3,5,6-tetracarboxílico y dianhídrido biciclo[2.2.2]octano-2 3,5,6-tetracarboxílico. Entre estos, resulta especialmente preferente el dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico. En general, con respecto a una poliamida que contiene una diamina alifática como  
25 componente constitucional, un ácido poliámico como intermediario forma una sal sólida con una diamina, y por lo tanto, se utiliza preferentemente un disolvente de este tipo que tiene una solubilidad relativamente alta para la sal (por ejemplo, cresol, N,N-dimetilacetamida,  $\gamma$ -butirolactona y N-metil-2-pirrolidona) para proporcionar un alto peso molecular. Sin embargo, en el caso en el que esté contenido el dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico como componente constitucional en la poliamida que contiene una diamina alifática como componente constitucional, un ácido poliámico y una diamina en la sal se unen con un enlace relativamente débil, de manera que se pueda obtener  
30 fácilmente un alto peso molecular para proporcionar una película flexible.

**[0030]** El ácido tetracarboxílico alifático o alicíclico o un derivado del mismo se puede utilizar en solitario o en una combinación de dos o más de ellos. Se puede utilizar en combinación otro ácido tetracarboxílico o un derivado del mismo (especialmente un dianhídrido) en un intervalo tal que la solubilidad de la poliamida en un disolvente, y la flexibilidad, la propiedad de unión por termocompresión y la transparencia de la película no se vean afectadas. Los  
40 ejemplos del otro ácido tetracarboxílico o un derivado del mismo incluyen un ácido tetracarboxílico aromático, tal como ácido piromelítico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, bis(3,4-dicarboxifenil)éter, bis(2,3-dicarboxifenil)éter, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatotetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-benzofenonatotetracarboxílico,  
45 ácido 4,4-(p-fenilendioxi)diftálico, ácido 4,4-(m-fenilendioxi)diftálico, 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano, bis(2,3-dicarboxifenil)metano y bis(3,4-dicarboxifenil)metano, y un derivado del mismo (especialmente un dianhídrido); y un ácido tetracarboxílico alifático que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, tal como ácido etilentetracarboxílico, y un derivado del mismo (especialmente un dianhídrido).

**[0031]** La diamina puede ser cualquiera de una diamina aromática, una diamina alifática y una mezcla de las mismas. La expresión "diamina aromática" mencionada en la presente invención muestra una diamina que tiene un grupo amino unido directamente a un anillo aromático, que puede contener en su estructura un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico u otros sustituyentes (por ejemplo, un átomo de halógeno, un grupo  
50 sulfonilo, un grupo carbonilo o un átomo de oxígeno). La expresión "diamina alifática" muestra una diamina que tiene un grupo amino unido directamente a un grupo hidrocarburo alifático o a un grupo hidrocarburo alicíclico, que puede contener en su estructura un grupo hidrocarburo aromático u otros sustituyentes (por ejemplo, un átomo de halógeno, un grupo sulfonilo, un grupo carbonilo o un átomo de oxígeno).

**[0032]** Los ejemplos de la diamina aromática incluyen p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, bencidina, o-tolidina, m-tolidina, bis(trifluorometil)bencidina, octafluorobencidina, 3,3'-dihidroxi-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminobifenilo, 3,3'-difluoro-4,4'-diaminofenilo, 2,6-diaminonaftaleno, 1,5-diaminonaftaleno, 4,4'-diaminodifenil éter, 3,4'-diaminodifenil éter, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminobenzofenona, 2,2-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,2-bis(4-(2-metil-4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,2-bis(4-(2,6-dimetil-4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,2-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(4-(2-metil-4-

aminofenoxi)fenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(4-(2,6-dimetil-4-aminofenoxi)fenil)hexafluoropropano, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-bis(2-metil-4-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-bis(3-aminofenoxi)bifenilo, bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)sulfona, bis(4-(2-metil-4-aminofenoxi)fenil)sulfona, bis(4-(2,6-dimetil-4-aminofenoxi)fenil)sulfona, bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)éter, bis(4-(2-metil-4-aminofenoxi)fenil)éter, bis(4-(2,6-dimetil-4-aminofenoxi)fenil)éter, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(2-metil-4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(2,6-dimetil-4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(2-metil-4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(2,6-dimetil-4-aminofenoxi)benceno,

**[0033]** 2,2-bis(4-aminofenil)propano, 2,2-bis(2-metil-4-aminofenil)propano, 2,2-bis(3-metil-4-aminofenil)propano, 2,2-bis(3-etil-4-aminofenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-aminofenil)propano, 2,2-bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)propano, 2,2-bis(4-aminofenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(2-metil-4-aminofenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)hexafluoropropano,  $\alpha, \alpha'$ -bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno,  $\alpha, \alpha'$ -bis(2-metil-4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno,  $\alpha, \alpha'$ -bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno,  $\alpha, \alpha'$ -bis(3-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno,  $\alpha, \alpha'$ -bis(4-aminofenil)-1,3-diisopropilbenceno,  $\alpha, \alpha'$ -bis(2-metil-4-aminofenil)-1,3-diisopropilbenceno,  $\alpha, \alpha'$ -bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)-1,3-diisopropilbenceno,  $\alpha, \alpha'$ -bis(3-aminofenil)-1,3-diisopropilbenceno, 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(2-metil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)fluoreno, 1,1-bis(4-aminofenil)ciclopentano, 1,1-bis(2-metil-4-aminofenil)ciclopentano, 1,1-bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-aminofenil)ciclohexano, 1,1-bis(2-metil-4-aminofenil)ciclohexano, 1,1-bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-aminofenil)-4-metilciclohexano, 1,1-bis(4-aminofenil)norborno, 1,1-bis(2-metil-4-aminofenil)norborno, 1,1-bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)norborno, 1,1-bis(4-aminofenil)adamantano, 1,1-bis(2-metil-4-aminofenil)adamantano y 1,1-bis(2,6-dimetil-4-aminofenil)adamantano.

**[0034]** Los ejemplos de la diamina alifática incluyen etilendiamina, hexametilendiamina, polietilenglicol bis(3-aminopropil)éter, polipropilenglicol bis(3-aminopropil)éter, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 1,4-bis(2-aminoisopropil)benceno, 1,3-bis(2-aminoisopropil)benceno, isoforondiamina, norboranodiamina, siloxanodiamina, 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 3,3'-diel-4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,3-bis(aminometil)-biciclo [2.2.1]heptano, 2,5-bis(aminometil)-biciclo [2.2.1]heptano, 2,6-bis(aminometil)-biciclo [2.2.1]heptano, 2,2-bis(4,4'-diaminodiecilohexil)propano y 2,2-bis(4,4'-diaminometilciclohexil)propano.

**[0035]** Los ejemplos de un diisocianato como el derivado de diamina incluyen un diisocianato obtenido haciendo reaccionar la diamina alifática o aromática anteriormente mencionada con fosgeno. Los ejemplos de un compuesto de diaminodisilano como derivado de diamina incluyen una diamina alifática o aromática trimetilsililada obtenida por reacción de la diamina alifática o aromática anteriormente mencionada con clorotrimetilsilano.

**[0036]** La diamina y un derivado de la misma se pueden mezclar de manera arbitraria, y la cantidad de diamina en la misma es preferentemente de un 50 a un 100% en moles, y más preferentemente de un 80 a un 100% en moles.

**[0037]** En la etapa (1), se utiliza una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida. El disolvente orgánico es capaz de disolver el ácido poliámico o la poliimida, y los ejemplos utilizables de los mismos incluyen N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N-metilcaprolactama, hexametilfosforamida, tetrametilsulfóxido, dimetilsulfóxido, m-cresol, fenol, p-clorofenol, 2-cloro-4-hidroxitolueno, diglima, triglima, tetraglima, dioxano,  $\gamma$ -butirolactona, dioxolano, ciclohexanona, ciclopentanona, 1,4-dioxano,  $\epsilon$ -caprolactama, diclorometano y cloroformo, que se pueden utilizar en combinación de dos o más de ellos. Teniendo en cuenta la capacidad de la solución de disolvente orgánico de una poliimida (barniz de poliimida) (por ejemplo, estabilidad en almacenamiento a largo plazo donde se mantiene la solubilidad de la poliimida para evitar que se produzcan materias insolubles), resulta preferente utilizar N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida o  $\gamma$ -butirolactona en solitario o como una mezcla de ellos. Además de estos disolventes orgánicos, se pueden utilizar disolventes tan pobres como el hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno y o-diclorobenceno en tal cantidad que no se deposite el ácido poliámico.

**[0038]** Los ejemplos de un procedimiento de producción de la solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida incluyen los procedimientos (i) a (iii) siguientes, pero el procedimiento no se limita a ellos.

(i) Se añade preferentemente un ácido tetracarboxílico alifático o alicíclico o un derivado del mismo a una solución de disolvente orgánico de una diamina o un derivado de la misma, o se añade preferentemente una diamina o un derivado de la misma a una solución de disolvente orgánico del componente ácido tetracarboxílico alifático o alicíclico, y la solución se mantiene preferentemente a una temperatura igual o inferior a 80°C (más preferentemente igual o inferior a 30°C) durante 0,5 a 3 horas para proporcionar una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico. Se añade un disolvente capaz de formar un azeótropo con agua, tal como tolueno y xileno, a la solución de disolvente orgánico resultante de un ácido poliámico, y la reacción de deshidratación se realiza mientras se elimina el agua producida fuera del sistema por destilación azeotrópica para proporcionar la solución de disolvente orgánico de la poliimida.



**[0039]** (ii) Se añade un agente deshidratante, tal como anhídrido acético, a la solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico obtenida de la misma manera que en el punto (i) para realizar la imidación, y se añade a la misma un disolvente con baja solubilidad a una poliimida, tal como metanol, para precipitar la poliimida. La poliimida se separa como una materia sólida por filtración, lavado y secado, y a continuación se disuelve en el disolvente orgánico anteriormente mencionado, tal como N,N-dimetilacetamida, para proporcionar la solución de disolvente orgánico de la poliimida.

**[0040]** (iii) Se prepara la disolución de ácido poliámico del punto (i), utilizando un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición igual o superior a 150°C, tal como cresol, N,N-dimetilacetamida,  $\gamma$ -butirolactona y N-metil-2-pirrolidona, al que se añade una amina terciaria, tal como trietilamina, y la solución se mantiene entre 150 y 220°C durante 3 a 12 horas para realizar la imidación, lo que proporciona la solución de disolvente orgánico de la poliimida.

**[0041]** En el caso en el que se produce un ácido poliámico o una poliimida por polimerización de la solución, se utiliza preferentemente como un catalizador una amina terciaria. Los ejemplos de la amina terciaria incluyen una trialkilamina, tal como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina y tributilamina; una alcoholamina, tal como trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y N,N-dietiletanolamina; una diamina, tal como trietilendiamina; un compuesto heterocíclico alicíclico que contiene nitrógeno, tal como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-metilpiperidina y N-etilpiperidina; y un compuesto heterocíclico aromático que contiene nitrógeno, tal como imidazol, piridina, quinolina e isoquinolina. Entre estas aminas terciarias, resulta preferente una trialkilamina, y resulta más preferente la trietilamina.

**[0042]** La concentración del ácido poliámico o la poliimida en la solución de disolvente orgánico del ácido poliámico o poliimida es preferentemente de un 1 a un 50% en masa, y más preferentemente de un 10 a un 40% en masa. En el caso en el que la concentración es igual o inferior a un 50% en masa, la película de poliimida resultante tiene una planicidad superficial mejorada.

**[0043]** Se puede añadir un agente tensioactivo, tal como una serie de flúor y una serie de polisiloxano, a la solución de disolvente orgánico del ácido poliámico o la poliimida. La adición del tensioactivo facilita la producción de una película con una planicidad superficial mejorada. Como agente tensioactivo se puede utilizar un producto disponible en el mercado, y los ejemplos del agente tensioactivo de flúor incluyen la serie Megafac (una marca registrada), disponible en Dainippon Ink and Chemicals, Inc., y Ftergent (una marca registrada) 251, 212MH, 250, 222F, 212D y FTX-218, que son series Ftergent (una marca registrada), disponibles en Neos Co., Ltd. Los ejemplos del tensioactivo de polisiloxano incluyen BYK-307, BYK-315, BYK-320, BYK-325, BYK-330, BYK-331, BYK-332, BYK-333 y BYK-344, disponibles en BYK Japan KK.

**[0044]** Se puede añadir a la solución de disolvente orgánico del ácido poliámico o la poliimida un antioxidante, tal como una serie de fenol, una serie de azufre, una serie de ácido fosfórico y una serie de ácido fosforoso. Se pueden añadir o mezclar diversos tipos de materiales funcionales con la solución de disolvente orgánico del ácido poliámico o la poliimida. Los ejemplos de los diversos tipos de materiales funcionales incluyen un material electroconductor, tal como nanotubos de carbono y un nanomaterial metálico, un material ferroeléctrico, tal como titanato de bario, un material fluorescente, tal como ZnS: Ag, ZnS:Cu y  $Y_2O_3$ :Eu, y un absorbente de rayos ultravioleta. Se pueden añadir a la solución de disolvente orgánico del ácido poliámico o la poliimida un retardante de la llama que contiene fósforo, tal como polifosfato de amonio, un éster de fosfato, un éster fosfato condensado, un compuesto de fenoxifosfaceno y una amida de éster de fosfato, que confieren a la película de poliimida propiedades de retardo de la llama. Entre el retardante de la llama que contiene fósforo, se utiliza preferentemente un compuesto de fenoxifosfaceno. Ejemplos del compuesto de fenoxifosfaceno incluyen SPS-100, disponible en Otsuka Chemical Co., Ltd. Se utiliza preferentemente un retardante de la llama que contiene fósforo aunque pueden ser conferidas propiedades de retardo de la llama mezclando un retardante de la llama que contiene halógeno.

**[0045]** La solución de disolvente orgánico del ácido poliámico o la poliimida pueden contener otros componentes. Los ejemplos de los componentes incluyen un colorante para proporcionar color blanco, tal como dióxido de titanio, y un aditivo, tal como una nanocarga. El uso de dióxido de titanio contenido aumenta la reflectividad a la luz blanca. El uso de una nanocarga contenida aumenta la temperatura de transición vítrea aparente del artículo moldeado de composición de resina para mejorar la resistencia al calor, y aumenta también el módulo de elasticidad a la tracción para mejorar la resistencia mecánica.

**[0046]** Los ejemplos preferentes del soporte, sobre el que la solución de disolvente orgánico del ácido poliámico o la poliimida se somete a moldeo "flow casting" en la etapa (1), incluyen una placa metálica, tal como de acero inoxidable y aluminio, y una placa de vidrio, y son especialmente preferentes una placa de acero inoxidable y una cinta de acero inoxidable.

Etapa (2)

**[0047]** En el procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de la presente invención,

la solución de disolvente orgánico de la resina se somete a moldeo "flow casting" sobre el soporte en la etapa (1), y a continuación, se evapora una determinada cantidad del disolvente orgánico, por ejemplo, haciendo pasar el material de moldeo "flow casting" a través de un secador del tipo de soplado de un gas con un contenido de oxígeno de entre un 0,001 y un 15% en volumen (preferentemente entre un 0,0055 y un 10% en volumen, más preferentemente entre un 1 y un 10% en volumen, y aún más preferentemente entre un 5 y un 10% en volumen) a una temperatura de entre 100 y 170°C, y el material de moldeo "flow casting" se libera del soporte como una película autoportante.

**[0048]** La temperatura del gas en el secador es preferentemente de 100 a 160°C, más preferentemente de 100 a 140°C, y, aun más preferentemente de 110 a 140°C. En el caso en el que la temperatura del gas es inferior a 100°C, el disolvente orgánico no está suficientemente evaporado, de manera que la película puede adherirse al soporte tras la liberación del soporte. Por otro lado, en el caso en el que la temperatura del gas supera los 170°C, el disolvente puede descomponerse para colorear la película, y pueden formarse burbujas en la película debido a la rápida evaporación del disolvente. En la etapa (2), se puede utilizar un secador, y se puede utilizar una pluralidad de secadores conectados en serie. Se puede proporcionar en un secador una pluralidad de zonas con diferentes velocidades de flujo del gas. En este caso, el gas que se utilizará más tarde tiene preferentemente una temperatura superior a la temperatura del gas que se utilizará inmediatamente antes, y la diferencia entre las temperaturas es preferentemente igual o superior a 10°C.

**[0049]** En el caso en el que la concentración de oxígeno del gas utilizado en la etapa (2) supera un 15% en volumen, el disolvente orgánico puede descomponerse con el gas con el intervalo de temperaturas anteriormente mencionado para colorear la película. Existe cierta tendencia a que una mayor temperatura del gas logre una coloración conspicua debido a la reacción de oxidación entre el oxígeno y el disolvente orgánico o entre el oxígeno y el material de moldeo "flow casting", y por lo tanto, la concentración de oxígeno del gas se encuentra necesariamente dentro del intervalo anteriormente mencionado con el intervalo de temperaturas del gas anteriormente mencionado. El componente principal del gas utilizado en la etapa (2) es preferentemente un gas inerte, tal como nitrógeno y argón.

**[0050]** En el secador, el gas se sopla preferentemente básicamente en paralelo a la superficie superior del material de moldeo "flow casting" (dentro de un intervalo de entre 0 y 10 grados, y preferentemente de entre 0 y 5 grados, con respecto al material de moldeo "flow casting"). La velocidad de flujo del gas es preferentemente de 1 a 36 m/s, más preferentemente de 3 a 25 m/s, y aun más preferentemente de 4 a 15 m/s. Dentro del intervalo, se puede acortar el periodo de tiempo necesario para el secado, y simultáneamente se puede eliminar de manera efectiva el oxígeno en las proximidades de la superficie del material de moldeo "flow casting", de manera que se puede reducir favorablemente la posibilidad de coloración. En el caso en el que se utiliza una pluralidad de secadores y/o se proporciona en el secador una pluralidad de zonas con diferentes velocidades de flujo del gas, la pluralidad de gases puede tener diferentes velocidades de flujo, el gas que se utilizará más tarde tiene preferentemente una velocidad de flujo que es superior a la velocidad de flujo del gas que se utilizará inmediatamente antes, y la diferencia de la velocidad de flujo entre ellos es preferentemente igual o superior a 0,5 m/s. La velocidad de flujo del gas anteriormente mencionado, es la velocidad del gas que pasa por la superficie del material de moldeo "flow casting" (dentro de un intervalo de 5 cm desde el material de moldeo "flow casting"). El periodo de tiempo de inyección del gas sobre la superficie del material de moldeo "flow casting" es preferentemente de 10 minutos a 2 horas, más preferentemente de 10 minutos a 1 hora, y aún más preferentemente de 30 a 50 minutos, cada vez.

**[0051]** El gas utilizado en la etapa (2) se puede calentar utilizando un intercambiador de calor conocido, tal como un intercambiador tubular del tipo de carcasa y tubos. La fuente de calor utilizada puede ser, por ejemplo, un sistema de calentamiento eléctrico, un sistema de calentamiento de calor intermedio y un sistema de calentamiento por rayos de infrarrojo lejano.

**[0052]** En la presente invención, la proporción residual de disolvente de la película obtenida por secado del material de moldeo "flow casting" utilizando el secador con la configuración anteriormente mencionada y liberación del soporte como una película autoportante, es preferentemente igual o inferior a un 30% en masa, más preferentemente de un 10 a un 30% en masa, y aún más preferentemente de un 15 a un 25% en masa. La proporción residual de disolvente es preferentemente igual o superior a un 10% en masa para que la película no se vuelva demasiado dura para evitar el agrietamiento tras la liberación de la película, y evitar que la fuerza de adhesión entre la película y el soporte se haga demasiado grande para que no fracase la liberación. La proporción residual de disolvente es preferentemente igual o inferior a un 30% en masa para que la película tenga una flexibilidad y resistencia adecuadas para evitar problemas, tales como el alargamiento de la película, tras la liberación de la película del soporte.

Etapa (3)

**[0053]** En el procedimiento de producción de la presente invención, la película autoportante obtenida en la etapa (2) se seca en la etapa (3) que contiene la etapa (3-1) y la etapa (3-2) en el orden indicado. La película liberada del soporte se seca adicionalmente con un secador para estabilizar las propiedades de la película de resina

transparente incolora resultante.

Etapa (3-1)

5 **[0054]** En la etapa (3-1), la proporción residual del disolvente orgánico en la película autoportante se reduce mientras se sopla sobre la película un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 15% en volumen (preferentemente igual o inferior a un 10% en volumen, y más preferentemente igual o inferior a un 5% en volumen) a una temperatura de entre 100 y 250°C. La temperatura del gas es preferentemente de 130 a 250°C, más preferentemente de 140 a 250°C, aun más preferentemente de 170 a 250°C, y de manera especialmente preferente de 170 a 210°C. En la etapa (3-1), se puede utilizar un secador, y se puede utilizar una pluralidad de secadores conectados en serie. Se puede proporcionar en un secador una pluralidad de zonas con diferentes velocidades de flujo del gas. En este caso, el gas que se utilizará más tarde tiene preferentemente una temperatura superior a la temperatura del gas que se utilizará inmediatamente antes, y la diferencia entre las temperaturas es preferentemente igual o superior a 10°C, y más preferentemente igual o superior a 20°C. Como gas utilizado en la etapa (3-1), se utiliza preferentemente, por lo menos una vez, un gas que tiene una temperatura superior a la temperatura del gas utilizado finalmente en la etapa (2) desde el punto de vista de la estabilidad de las propiedades de la película. La diferencia de temperatura entre los gases es preferentemente igual o superior a 30°C, más preferentemente igual o superior a 50°C, y aun más preferentemente, igual o superior a 60°C. La temperatura del gas que se utilizó en primer lugar en la etapa (3-1) es preferentemente de 1 a 100°C, más preferentemente de 1 a 70°C, y aún más preferentemente igual o inferior a 30°C superior a la temperatura del gas utilizado finalmente en la etapa (2).

25 **[0055]** En el caso en el que la concentración de oxígeno del gas utilizado en la etapa (3-1) supera un 15% en volumen, el disolvente orgánico puede descomponerse con el gas con el intervalo de temperaturas anteriormente mencionado para colorear la película. Existe cierta tendencia a que una mayor temperatura del gas logre una coloración conspicua debido a la reacción de oxidación entre el oxígeno y el disolvente orgánico o entre el oxígeno y la película, y por lo tanto, la concentración de oxígeno del gas se encuentra necesariamente dentro del intervalo anteriormente mencionado con el Intervalo de temperaturas del gas anteriormente mencionado. El componente principal del gas utilizado en la etapa (3-1) es preferentemente un gas inerte, tal como nitrógeno y argón.

30 **[0056]** En la etapa (3-1), se puede soplar el gas sobre la superficie superior y la superficie inferior de la película básicamente en paralelo a las superficies de la película (dentro de un intervalo de 0 a 10 grados, y preferentemente de 0 a 5 grados, con respecto a la película), y se puede soplar el gas de manera básicamente perpendicular a la película (dentro de un intervalo de 80 a 100 grados, y preferentemente de 85 a 95 grados, con respecto a la película). La velocidad de flujo del gas soplado sobre la superficie superior de la película es preferentemente de 5 a 50 m/s, más preferentemente de 10 a 45 m/s, aun más preferentemente de 15 a 40 m/s, y de manera especialmente preferente de 25 a 40 m/s. La velocidad de flujo del gas soplado sobre la superficie inferior de la película es preferentemente de 0,3 a 1,1 veces, más preferentemente de 0,5 a 1,1 veces, y aún más preferentemente de 0,6 a 1 veces la velocidad de flujo del gas soplado sobre la superficie superior desde el punto de vista de la estabilidad de la película después de ser transportada. Cuando la velocidad de flujo del gas está en el intervalo, se puede acortar el período de tiempo necesario para el secado, y simultáneamente se puede eliminar de manera efectiva el oxígeno en las proximidades de la superficie del material de moldeo "flow casting", de manera que se puede reducir favorablemente la posibilidad de coloración, y se mejora la planicidad de la superficie de la película. En el caso en el que se utiliza una pluralidad de secadores y/o se proporciona en el secador una pluralidad de zonas con diferentes velocidades de flujo del gas, la pluralidad de gases puede tener diferentes velocidades de flujo, el gas que se utilizará posteriormente tiene preferentemente una velocidad de flujo que es superior a la velocidad de flujo del gas que se utilizará inmediatamente antes, y la diferencia de velocidad de flujo entre ellos es preferentemente igual o superior a 2 m/s. La velocidad de flujo del gas anteriormente mencionado es la velocidad del gas que pasa por la superficie del material de moldeo "flow casting" (dentro de un intervalo de 5 cm desde el material de moldeo "flow casting"). El período de tiempo de inyección del gas sobre la superficie del material de moldeo "flow casting" es preferentemente de 10 segundos a 1 hora, más preferentemente de 10 segundos a 30 minutos, y aun más preferentemente de 20 segundos a 15 minutos, cada vez.

55 **[0057]** La película obtenida en la etapa (2) todavía tiene una gran proporción residual de disolvente, y así en la etapa (3-1), la película se puede estirar, simultáneamente con el secado, de 1,01 a 6 veces en la dirección de la máquina y/o en la dirección transversal. El caso en el que la relación de estiramiento es inferior a 1,01 veces, no resulta preferente ya que la planicidad de la película puede verse afectada. El caso en el que la relación de estiramiento supera las 6 veces, no resulta preferente ya que la película se puede romper. El procedimiento de estiramiento puede ser un estiramiento uniaxial en la dirección de la máquina, que es la dirección de transporte de la película, un estiramiento biaxial secuencial en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, que es perpendicular a la dirección de la máquina, y un estiramiento biaxial simultáneo en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, y resulta preferente el estiramiento biaxial secuencial o simultáneo. Se puede emplear el estiramiento biaxial secuencial o el estiramiento biaxial simultáneo, y el procedimiento de estiramiento se puede seleccionar dependiendo de la finalidad, por ejemplo, se confiere anisotropía al índice de refracción dentro del plano de la película, o se proporciona a la película un índice de refracción isotrópico. El secador es preferentemente un

secador de rame capaz de mantener de manera estable la posición de la película en el secador y capaz de realizar un estiramiento biaxial secuencial o simultáneo. El uso de un secador de rame evita que el volumen de la película se reduzca aleatoriamente tras la evaporación del disolvente, de manera que se evita que la superficie de la película se ondule para mejorar la planicidad de la superficie de la película. Para los fines de la película de resina transparente incolora de la presente invención, tal como un sustrato transparente, un sustrato de transistor de película delgada y un sustrato de circuito impreso flexible de un dispositivo de visualización de cristal líquido y un dispositivo de visualización EL orgánico, y similares, no resulta preferente que la planicidad de la película se vea afectada ya que se pueden dar problemas como que se altere la imagen, y no puedan producirse las conexiones deseadas. La etapa (3-1) puede contener una etapa de relajación de la película que se ha estirado una vez. La película se puede relajar, de manera que se pueda relajar la tensión que se produce en la película por el estiramiento. El caso en el que la película se envía a la etapa posterior mientras permanece la tensión en la película no resulta preferente, ya que la película se puede retraer por la relajación de la tensión para provocar arrugas en la película.

#### Etapa (3-2)

**[0058]** En la etapa (3-2), la proporción residual del disolvente orgánico en la película autoportante y la tensión residual en la película se reducen considerablemente mientras que sopla un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 5% en volumen (preferentemente igual o inferior a un 2% en volumen, más preferentemente igual o inferior a un 1% en volumen, y aún más preferentemente igual o inferior a un 0,5% en volumen) a una temperatura de entre 150 y 450°C sobre la película. La temperatura del gas es preferentemente de 170 a 300°C, más preferentemente de 170 a 290°C, aun más preferentemente de 200 a 280°C, y de manera especialmente preferente de 210 a 280°C. En la etapa (3-2), resulta preferente utilizar un gas a una temperatura igual o superior a 240°C (preferentemente igual o superior a 250°C, aun más preferentemente igual o superior a 260°C, y de manera especialmente preferente igual o superior a 180°C) por lo menos una vez para reducir considerablemente la proporción residual de disolvente para proporcionar propiedades favorables de la película resultante. En la etapa (3-2), se puede utilizar un secador, y se puede utilizar una pluralidad de secadores conectados en serie. Se puede proporcionar en un secador una pluralidad de zonas con diferentes velocidades de flujo del gas. En este caso, el gas que se utilizará más tarde tiene preferentemente una temperatura superior a la temperatura del gas que se utilizará inmediatamente antes, y la diferencia entre las temperaturas es preferentemente igual o superior a 5°C, más preferentemente igual o superior a 10°C, y aún más preferentemente igual o superior a 20°C. Como gas utilizado en la etapa (3-2) se utiliza preferentemente, por lo menos una vez, un gas que tiene una temperatura superior a la temperatura del gas utilizado finalmente en la etapa (3-1) desde el punto de vista de la estabilidad de las propiedades de la película. La diferencia de temperatura entre los gases es preferentemente igual o superior a 1°C, más preferentemente igual o superior a 20°C, aun más preferentemente igual o superior a 30°C, y de manera especialmente preferente igual o superior a 60°C. La temperatura del gas que se utiliza en primer lugar en la etapa (3-2) es preferentemente superior de 1 a 100°C, más preferentemente de 1 a 50°C, y aun más preferentemente igual o inferior a 30°C a la temperatura del gas utilizado finalmente en la etapa (3-1).

**[0059]** En el caso en el que la concentración de oxígeno del gas utilizado en la etapa (3-2) supera un 5% en volumen, el disolvente orgánico puede descomponerse con el gas con el intervalo de temperaturas anteriormente mencionado para colorear la película, y la propia película puede oxidarse para producir coloración. La temperatura del gas puede ser igual o superior 240°C en la etapa (3-2), y en este caso, existe la tendencia a que pueda producirse de manera conspicua la coloración debida a la reacción de oxidación entre el oxígeno y el disolvente orgánico o entre el oxígeno y la película. Por consiguiente, la concentración de oxígeno del gas se encuentra necesariamente dentro del intervalo anteriormente mencionado con el intervalo de temperaturas del gas anteriormente mencionado. El componente principal del gas utilizado en la etapa (3-2) es preferentemente un gas inerte, tal como nitrógeno y argón.

**[0060]** En la etapa (3-2), se puede soplar el gas sobre la superficie superior y la superficie inferior de la película básicamente en paralelo a las superficies de la película (dentro de un intervalo de entre 0 y 10 grados, y preferentemente de entre 0 y 5 grados, con respecto a la película), y se puede soplar el gas de manera básicamente perpendicular a la película (dentro de un intervalo de entre 80 y 100 grados, y preferentemente de entre 85 y 95 grados, con respecto a la película). La velocidad de flujo del gas soplado sobre las superficies superior e inferior de la película es preferentemente de 1 a 20 m/s, más preferentemente de 1 a 10 m/s, aun más preferentemente de 2 a 5 m/s, y de manera especialmente preferente de 3 a 5 m/s. Cuando la velocidad de flujo del gas se encuentra en el intervalo, esto resulta preferente ya que se puede reducir la posibilidad de coloración, se pueden reducir considerablemente la proporción residual de disolvente y la tensión residual, y se puede mejorar la planicidad de la superficie de la película. En el caso en el que se utiliza una pluralidad de secadores y/o se proporciona en el secador una pluralidad de zonas con diferentes velocidades de flujo del gas, la pluralidad de gases puede tener diferentes velocidades de flujo. La velocidad de flujo del gas anteriormente mencionado es la velocidad del gas que pasa por la superficie del material de moldeo "flow casting" (dentro de un intervalo de 5 cm desde el material de moldeo "flow casting"). El período de tiempo de inyección del gas sobre la superficie de la película es preferentemente de 30 segundos a 1 hora, más preferentemente de 1 a 45 minutos, y aún más preferentemente de 2 a 15 minutos, cada vez.

**[0061]** El gas utilizado en la etapa (3-2) se puede calentar utilizando un intercambiador de calor conocido, tal como un intercambiador tubular del tipo de carcasa y tubos. La fuente de calor utilizada puede ser, por ejemplo, un sistema de calentamiento eléctrico, un sistema de calentamiento de calor intermedio y un sistema de calentamiento por rayos de infrarrojo lejano, y se utiliza preferentemente un sistema de calentamiento por rayos de infrarrojo lejano. En concreto, se utiliza preferentemente un secador de este tipo de un sistema de calentamiento por rayos de infrarrojo lejano que es capaz de calentar la película directamente mediante calentamiento por rayos de infrarrojo lejano, y la película se seca mientras se sopla sobre la película un gas calentado con un calentador de infrarrojo lejano. En el caso en el que la película se calienta y se seca directamente con un secador del tipo de calentamiento por infrarrojo lejano, la temperatura de secado es preferentemente la misma que la temperatura del gas.

**[0062]** La película de resina transparente incolora así obtenida tiene una proporción residual de disolvente igual o inferior a un 3% en masa (igual o inferior a un 1,5% en masa para un producto de alta calidad, de un 0,1 a un 1,2% en masa para un producto de mayor calidad, de un 0,1 a un 1% en masa para un producto de calidad aun mayor, y de un 0,1 a un 0,5% en masa para un producto de calidad especialmente superior). Se puede obtener un grado de vacío deseado en el caso en el que la proporción residual de disolvente de la película es igual o inferior a un 3% en masa, tras la formación de una película funcional inorgánica o una película funcional orgánica, tal como una película electroconductora transparente y una película antirreflectante, en la película de resina transparente incolora mediante un procedimiento de deposición en vacío. Si no se puede aumentar lo suficiente el grado de vacío, puede no formarse una película funcional inorgánica o una película funcional orgánica en una cantidad prescrita, lo cual no resulta preferente desde el punto de vista práctico y económico. La película de resina tiene una transmitancia total de luz igual o superior un 88% (igual o superior un 89% para un producto de alta calidad y, adicionalmente igual o superior a un 90%), un YI (índice de amarillo) igual o inferior a 3 (igual o inferior a 2,5 para una alta calidad producto, adicionalmente igual o inferior a 2,0, y aún más igual o inferior a 1,9) y una turbidez igual o inferior a un 1,5 (igual o inferior a 1,1 para un producto de alta calidad, adicionalmente igual o inferior a 0,8, y aun más igual o inferior a 0), y tiene así una transparencia excelente.

#### **[Ejemplo]**

**[0063]** La presente invención se describirá específicamente con respecto a los ejemplos que se presentan más adelante. La presente invención no se limita a los ejemplos.

**[0064]** Las películas de poliimida obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se evaluaron de las siguientes maneras.

(1) Temperatura de transición vítrea

**[0065]** La temperatura de transición vítrea se obtuvo realizando la medición DSC con un calorímetro de barrido diferencial (DSC-50, producido por Shimadzu Corporation) en condiciones de una velocidad de aumento de la temperatura de 10°C por minuto.

(2) Coeficiente de expansión lineal

**[0066]** La medición se realizó con un analizador termomecánico (TMA100, producido por Seiko Instruments, Inc.) bajo la aplicación de una carga de 50 mN en condiciones de velocidad de aumento de la temperatura de 10°C por minuto, y se obtuvo un valor medio en un intervalo de entre 100 y 150°C.

(3) Transmitancia total de luz, YI (índice de amarillo) y turbidez

**[0067]** Se midieron la transmitancia total de luz, el YI y la turbidez con un medidor de turbidez (Z-Σ80, producido por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) según JIS K7105.

(4) Proporción residual de disolvente

**[0068]** Se calentó una muestra desde la temperatura ambiente hasta 300°C a una velocidad de aumento de la temperatura de 15°C por minuto y se mantuvo a 300°C durante 30 minutos bajo una corriente de nitrógeno con un analizador termogravimétrico (DTG-50, producido por Shimadzu Corporation). La masa total que se redujo durante el período en el que se aumentó la temperatura de 150°C a 300°C y el período en el que se mantuvo la temperatura a 300°C durante 30 minutos se dividió por la masa inicial de la muestra para proporcionar un valor, que se designó como la proporción residual de disolvente.

#### **Ejemplo de Referencia 1 (Síntesis de dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico)**

**[0069]** Se cargaron 22,08 kg (86,88 moles) de ácido piromelítico, 8 kg de un catalizador que contenía rodio soportado sobre carbono activado (producido por N.E. Chemcat Corporation) y 80 kg de agua en un reactor hecho de Hastelloy (HC22) con una capacidad de 200 l, y se sustituyó el interior del reactor por gas nitrógeno con

agitación. A continuación, se sustituyó el interior del reactor por gas hidrógeno, y se aumentó la temperatura a 50°C con una presión de hidrógeno en el reactor de 3,3 MPa. La reacción se realizó durante 2 horas mientras se mantenía la presión de hidrógeno a 3,3 MPa. Se sustituyó el gas hidrógeno en el reactor por gas nitrógeno, se sacó el líquido de reacción del autoclave, y se filtró el líquido de reacción en caliente para separar el catalizador. Se concentró el filtrado por evaporación del agua a presión reducida con un evaporador rotatorio para depositar los cristales. Se separaron los cristales así depositados por separación sólido-líquido a temperatura ambiente y se secaron para proporcionar 19,24 kg (73,94 moles, rendimiento: 85,1%) de ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico.

[0070] Posteriormente, se cargaron 18 kg (69,18 moles) del ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico así obtenido, 21,19 kg (207,53 moles) de anhídrido acético y 50,81 kg de ácido acético en un reactor hecho de Hastelloy (HC22) con una capacidad de 200 l, y se sustituyó el interior del reactor por gas nitrógeno con agitación. Se aumentó la temperatura hasta la temperatura de reflujo del disolvente en una atmósfera de gas nitrógeno, y se sometió a reflujo el disolvente durante 10 minutos. Se enfrió el líquido de reacción a temperatura ambiente con agitación para depositar los cristales. Los cristales así depositados se separaron por separación sólido-líquido y se secaron para proporcionar cristales primarios. Se concentró el líquido madre separado a presión reducida con un evaporador rotatorio para depositar los cristales. Se separaron los cristales por separación sólido-líquido y se secaron para proporcionar cristales secundarios. Se combinaron los cristales primarios y los cristales secundarios para proporcionar 15 kg (66,91 moles, rendimiento de la deshidratación: 96,7%) de dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico.

## 20 Ejemplo de Referencia 2

[0071] Se cargaron 4,34 kg (12,6 moles) de  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno, 1,99 kg (5,4 moles) de 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo y como disolvente 12,5 kg de  $\gamma$ -butirolactona y 3,13 kg de N,N-dimetilacetamida en un reactor hecho de SUS316L con una capacidad de 60 l equipado con un termómetro, un agitador, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador, y se disolvieron entre sí, lo que aumentó la temperatura a aproximadamente 70°C. Posteriormente, se añadieron al mismo 4,04 kg (18 moles) de dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico sintetizado en el Ejemplo de Referencia 1 por división en una pluralidad de porciones durante 1 hora, y después de añadir al mismo 91 g (0,9 moles) de trietilamina como catalizador de imidación, se aumentó la temperatura a 180°C para llevar a cabo la reacción durante 3 horas mientras se separaba por destilación y se recuperaba el agua producida.

[0072] Después de transcurrir 3 horas, se confirmó que el agua recuperada era 1,095 kg y se terminó la destilación del agua, y a continuación se añadieron 27,16 kg de N,N-dimetilacetamida. Se enfrió la temperatura del contenido a 60°C, y se extrajeron 53,2 kg de una solución de disolvente orgánico de una poliimida. La solución de disolvente orgánico de una poliimida resultante se recubrió sobre una placa de vidrio, y después de evaporar el disolvente por calentamiento en una placa caliente a 90°C durante 1 hora, se liberó de la placa de vidrio la película resultante para proporcionar una película autoportante (es decir, una película capaz de ser manejada por sí sola). Se fijó la película autoportante a una plantilla de fijación de acero inoxidable y se calentó en un secador de vacío a 200°C durante 5 horas para evaporar adicionalmente el disolvente, proporcionando de ese modo una película flexible con un espesor de 100  $\mu\text{m}$ . La medición del espectro de IR de la película puso de manifiesto que la absorción característica de un anillo de imida se observaba a  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1.772, 1, 700 (\text{cm}^{-1})$ . La poliimida tenía una temperatura de transición vítrea de 303°C.

## 45 Ejemplo 1

### [0073]

Etapa (1): La solución de disolvente orgánico de la poliimida obtenida en el Ejemplo de Referencia 2 se extruyó de una matriz en T con una bomba dosificadora en una cantidad prescrita y se sometió a moldeo "flow casting" en una cinta giratoria de acero inoxidable.

Etapa (2): Posteriormente, se secó el material de moldeo "flow casting" durante 50 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno calentado a 120°C sobre el material de moldeo "flow casting" a una velocidad de flujo de 6,6 m/s, y se secó adicionalmente durante 50 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno calentado a 140°C a una velocidad de flujo de 6,9 m/s, seguido de la liberación de la cinta de acero inoxidable, para proporcionar una película autoportante con un espesor de 220  $\mu\text{m}$ . La película autoportante tenía una transmitancia total de luz de un 89,8%, un YI (índice de amarillo) de 1,74, una turbidez de un 1,10% y una proporción residual de disolvente de un 21,0% en masa.

Etapa (3-1): La película autoportante obtenida en la etapa (2) se hizo pasar a través de un secador de rame, y mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno a 170°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 32 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 21 m/s durante 3 minutos y 30 segundos, a 200°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 34 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 22 m/s durante 8 minutos, y adicionalmente a 250°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 38 m/s y sobre la superficie inferior de la película a una

velocidad de flujo de 25 m/s durante 11 minutos, la película se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 1,01 veces y en la dirección transversal 1,03 veces durante el paso de la película a través del secador. La película de poliimida resultante tenía un espesor de 205 µm, una transmitancia total de luz de un 89,8%, un YI de 1,80 y una turbidez de un 1,17%, que presentó una buena transparencia. La

proporción residual de disolvente de la misma fue de un 5,1% en masa. Etapa (3-2): Se secó la película obtenida en la etapa (3-1) soplando nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno a una velocidad de flujo de 3,3 m/s a 280°C durante 45 minutos utilizando un secador del tipo de calentamiento de infrarrojo lejano que secaba la película calentando directamente la película mediante calentamiento por infrarrojo lejano y se sopló simultáneamente nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno calentado mediante un calentador de infrarrojo lejano. La película de poliimida resultante tenía un espesor de 200 µm, una transmitancia total de luz de un 89,8%, un YI de 1,9 y una turbidez de un 0,74%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,5% en masa.

## Ejemplo 2

[0074] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque el gas soplado sobre el material de moldeo "flow casting" en la etapa (2) del Ejemplo 1 se cambió a un gas con una concentración de oxígeno de un 15% en volumen y que contenía un 85% en volumen de nitrógeno. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-1) tenía un espesor de 205 µm, una transmitancia total de luz de un 89,6%, un YI de 2,0 y una turbidez de un 1,22%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 5,1% en masa. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200 µm, una transmitancia total de luz de un 89,6%, un YI de 2,0 y una turbidez de un 0,77%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,5% en masa.

## Ejemplo 3

[0075] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque en la etapa (2) del Ejemplo 1, la velocidad de flujo del gas a 120°C soplado sobre el material de moldeo "flow casting" se cambió a 13,2 m/s, y la velocidad de flujo del gas a 140°C soplado al mismo se cambió a 13,8 m/s. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-1) tenía un espesor de 205 µm, una transmitancia total de luz de un 90,0%, un YI de 2,1 y una turbidez de un 0,70%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 4,9% en masa. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200 µm, una transmitancia total de luz de un 90,0%, un YI de 2,1 y una turbidez de un 0,30%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,5% en masa.

## Ejemplo 4

[0076] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque el gas en la etapa (3-1) del Ejemplo 1 se cambió a un gas con una concentración de oxígeno de un 15% en volumen y una concentración de nitrógeno de 85% en volumen. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-1) tenía un espesor de 205 µm, una transmitancia total de luz de un 89,6%, un YI de 2,7 y una turbidez de un 1,30%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 5,1% en masa. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200 µm, una transmitancia total de luz de un 89,5%, un YI de 2,88 y una turbidez de un 0,89%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 1,0% en masa.

## Ejemplo 5

[0077] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque el gas en la etapa (3-2) del Ejemplo 1 se cambió a un gas con una concentración de oxígeno de un 2% en volumen y una concentración de nitrógeno de un 98% en volumen. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200 µm, una transmitancia total de luz de un 88,0%, un YI de 2,5 y una turbidez de un 0,74%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,5% en masa.

## Ejemplo 6

[0078] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque en la etapa (3-1) del Ejemplo 1, la película autoportante se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 2,0 veces y en la dirección transversal 2,0 veces durante el paso de la película a través del secador de rame. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-1) tenía un espesor de 60 µm, una transmitancia total de luz de un 90,1%, un YI de 1,2 y una turbidez de un 0,55%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 9,6% en masa. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 50 µm, una transmitancia total de luz de un 90,1%, un YI de 1,3 y una turbidez de un 0,50%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,6% en masa.

**Ejemplo 7**

[0079] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque en la etapa (3-1) del Ejemplo 1, la película autoportante se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 1,01 veces y en la dirección transversal 1,73 veces durante el paso de la película a través del secador de rame. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-1) tenía un espesor de 120  $\mu\text{m}$ , una transmitancia total de luz de un 90,2%, un YI de 1,5 y una turbidez de un 0,66%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 4,8% en masa. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 115  $\mu\text{m}$ , una transmitancia total de luz de un 90,0%, un YI de 1,5 y una turbidez de un 0,47%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,5% en masa.

**Ejemplo 8**

[0080] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque en la etapa (3-2) del Ejemplo 1, la temperatura de secado y el período de tiempo de inyección del gas se cambió a 255°C durante 10 minutos, 280°C durante 10 minutos y 290°C durante 10 minutos. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200  $\mu\text{m}$ , una transmitancia total de luz de un 89,6%, un YI de 1,7 y una turbidez de un 0,49%, que presentó una buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 1,0% en masa.

**Ejemplo Comparativo 1**

[0081] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque el gas en la etapa (3-1) del Ejemplo 1 se cambió a aire con una concentración de oxígeno de un 21% en volumen. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-1) tenía un espesor de 205  $\mu\text{m}$ , una transmitancia total de luz de un 80,3%, un YI de 4,0 y una turbidez de un 2,5%, que presentó una reducción de la transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 4,9% en masa. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200  $\mu\text{m}$ , una transmitancia total de luz de un 80,0%, un YI de 5,0 y una turbidez de un 3,0%, que presentó deterioro de la transparencia y la coloración de la película. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,8% en masa.

**Ejemplo Comparativo 2**

[0082] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque el gas en la etapa (3-2) del Ejemplo 1 se cambió a aire con una concentración de oxígeno de un 21% en volumen. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200  $\mu\text{m}$ , una transmitancia total de luz de un 70%, un YI de 77,0 y una turbidez de un 1,5%, que presentó deterioro en la transparencia y la coloración de la película. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,7% en masa.

**Ejemplo Comparativo 3**

[0083] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque en la etapa (3-2) del Ejemplo 1, la temperatura de secado y el período de tiempo de inyección del gas se cambió a 455°C durante 25 minutos. La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 200  $\mu\text{m}$ , una transmitancia total de luz de un 69,3%, un YI de 93,2 y una turbidez de un 4,5%, que presentó deterioro en la transparencia y la coloración de la película. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,3% en masa.

**Ejemplo Comparativo 4**

[0084] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque en el Ejemplo 1, la película no se sometió a la etapa (3-1) y, en la etapa (3-2), la película se secó a 280°C mientras se soplaba nitrógeno con una concentración de oxígeno de 1.000 ppm a una velocidad de flujo de 3,2 m/s. Sin embargo, la película se alargó en el secador del tipo de calentamiento por infrarrojo lejano y se rayó en la dirección de la máquina para causar un fallo de aspecto.

**Ejemplo Comparativo 5**

[0085] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque en el Ejemplo 1, la película no se sometió a la etapa (3-2). De la película resultante, se cortó un trozo de película tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, pero no se alcanzó 1 torr (133 Pa) después de 30 minutos. Se encontró que el disolvente residual se evaporaba gradualmente para evitar que aumentase el grado de vacío, fallando de ese modo la deposición en vacío.



**Ejemplo 9****[0086]**

5 Etapa (1): La solución de disolvente orgánico de la poliimida obtenida en el Ejemplo de Referencia 2 se extruyó de una matriz en T con una bomba dosificadora en una cantidad prescrita y se sometió a moldeo "flow casting" en una cinta giratoria de acero inoxidable.

10 Etapa (2): Posteriormente, se secó el material de moldeo "flow casting" durante 15 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno calentado a 110°C sobre el material de moldeo "flow casting" a una velocidad de flujo de 6,4 m/s, y se secó adicionalmente durante 15 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno calentado a 160°C a una velocidad de flujo de 7,2 m/s, seguido de la liberación de la cinta de acero inoxidable, para proporcionar una película autoportante con un espesor de 120 µm. La película autoportante tenía una transmitancia total de luz de un 91,5%, un YI de 2,16, una turbidez de un 0,99% y una proporción residual de disolvente de un 23,6% en masa.

15 Etapa (3-1): La película autoportante obtenida en la etapa (2) se hizo pasar a través de un secador de rame, y mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno a 150°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 30 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 20 m/s durante 30 segundos, a 190°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 33 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 22 m/s durante 35 segundos, y adicionalmente a 250°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 38 m/s y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 25 m/s durante 25 segundos, la película se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 2,0 veces y en la dirección transversal 2,0 veces durante el paso de la película a través del secador. La película de poliimida resultante tenía un espesor de 28 µm, una transmitancia total de luz de un 90,1%, un YI de 1,2 y una turbidez de un 0,5%, que presentó una buena transparencia. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 6,5% en masa.

20 Etapa (3-2): La película obtenida en la etapa (3-1) se secó soplando nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno a una velocidad de flujo de 3,3 m/s a 280°C durante 25 minutos utilizando un secador que secaba la película calentando directamente la película mediante calentamiento por infrarrojo lejano y simultáneamente se sopló nitrógeno caliente que contenía 1.000 ppm de oxígeno. La película de poliimida finalmente obtenida tenía un espesor de 25 µm, una transmitancia total de luz de un 90,1%, un YI de 1,7 y una turbidez de un 0,5%, que presentó buena transparencia, y la proporción residual de disolvente de la misma fue de un 1,2% en masa.

**35 Ejemplo de Referencia 3**

**[0087]** Se cargaron 7,39 g (18,0 moles) de 2,2-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)-propano (BAPP) y como disolvente 12,5 kg de  $\gamma$ -butirolactona y 3,13 kg de N,N-dimetilacetamida en un reactor hecho de SUS316L con una capacidad de 60 l equipado con un termómetro, un agitador, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador, y se disolvieron entre sí, lo que aumentó la temperatura a aproximadamente 70°C. Posteriormente, se añadieron al mismo 4,04 kg (18,0 moles) de dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1 por división en una pluralidad de porciones durante 1 hora, y después de añadir al mismo 91 g (0,9 moles) de trietilamina como catalizador de imidación, se aumentó la temperatura a 180°C para llevar a cabo la reacción durante 6 horas mientras se separaba por destilación y se recuperaba del agua producida.

45 **[0088]** Después de transcurrir 3 horas, se confirmó que el agua recuperada era 1,205 kg y se terminó la destilación de agua, y a continuación se añadieron 27,96 kg de N,N-dimetilacetamida. Se enfrió la temperatura del contenido a 60°C, y se extrajeron 53,9 kg de una solución de disolvente orgánico de una poliimida. La solución de disolvente orgánico de una poliimida resultante se recubrió sobre una placa de vidrio, y después de evaporar el disolvente por calentamiento en una placa caliente a 90°C durante 1 hora, se liberó de la placa de vidrio la película resultante para proporcionar una película autoportante. Se fijó la película autoportante a una plantilla de fijación de acero inoxidable y se calentó en un secador de vacío a 200°C durante 5 horas para evaporar adicionalmente el disolvente, proporcionando de ese modo una película flexible con un espesor de 100 µm. La medición del espectro de IR de la película puso de manifiesto que se observaba la absorción característica de un anillo de imida  $\nu$  (C=O) = 1 772, 1.700 (cm<sup>-1</sup>). La poliimida tenía una temperatura de transición vítrea de 260°C.

**Ejemplo 10****[0089]**

60 Etapa (1): La solución de disolvente orgánico de la poliimida obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se extruyó de una matriz en T con una bomba dosificadora en una cantidad prescrita y se sometió a moldeo "flow casting" en una cinta giratoria de acero inoxidable.

65 Etapa (2): Posteriormente, se secó el material de moldeo "flow casting" durante 30 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a

110°C sobre el material de moldeo “flow casting” a una velocidad de flujo de 4,3 m/s, y se secó adicionalmente durante 30 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a 130°C a una velocidad de flujo de 7,4 m/s, seguido de la liberación de la cinta de acero inoxidable, para proporcionar una película autoportante que tenía una anchura de 630 mm y un espesor de 126 µm. La película autoportante tenía una transmitancia total de luz de un 89,8%, un YI de 2,80, una turbidez de un 1,10% y una proporción residual de disolvente de un 18,0% en masa.

Etapa (3-1): La película autoportante obtenida en la etapa (2) se hizo pasar horizontalmente a través de un secador de rame, y mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno a 140°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 3 minutos y 18 segundos, a 200°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 9 minutos y 24 segundos, y adicionalmente a 170°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 1 minuto y 20 segundos, la película se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 1,01 veces y en la dirección transversal 1,06 veces durante el paso de la película a través del secador. La película de poliimida resultante tenía un espesor de 110 µm, una transmitancia total de luz de un 89,8%, un YI de 2,97 y una turbidez de un 1,17%, que presentó una buena transparencia. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 7,1% en masa.

Etapa (3-2): La película obtenida en la etapa (3-1) se cortaron 40 mm en ambos bordes de la misma con un dispositivo de recorte, y se secó soplando nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno sobre las superficies superior e inferior de la película a una tasa de flujo de 3,2 m/s a 195°C durante 4,3 minutos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 205°C durante 6,4 minutos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 220°C durante 7,5 minutos, a una velocidad de flujo de 4,2 m/s a 220°C durante 6,4 minutos, a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 220°C durante 3,2 minutos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 230°C durante 7,5 minutos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 240°C durante 6,4 minutos, y a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 220°C durante 3,2 minutos, utilizando un secador que secaba la película calentando directamente la película mediante calentamiento por infrarrojo lejano y simultáneamente se sopló nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno calentado mediante un calentador de infrarrojo lejano.

La película de poliimida obtenida en la etapa (3-2) tenía un espesor de 103 µm, una anchura de 550 mm, una transmitancia total de luz de un 89,8%, un YI de 3,12 y una turbidez de un 1,17%, que presentó una buena transparencia, y tenía una buena planicidad. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,9% en masa. De la película resultante, se cortó un trozo de película que tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, y el grado de vacío alcanzó  $10^{-5}$  torr ( $133 \times 10^{-5}$  Pa) en 30 minutos. Por consiguiente, se encontró que la película era capaz de depositarse en vacío.

#### Ejemplo Comparativo 6

[0090] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto porque en el Ejemplo 10, la película no se sometió a la etapa (3-1). Sin embargo, en la etapa (3-2), la película se alargó en el secador del tipo de calentamiento por infrarrojo lejano y se rayó en la dirección de la máquina para causar un fallo de aspecto.

#### Ejemplo Comparativo 7

[0091] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto porque en el Ejemplo 10, la película no se sometió a la etapa (3-2). De la película resultante, se cortó un trozo de película que tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, pero no se alcanzó 1 torr (133 Pa) después de 30 minutos. Se encontró que el disolvente residual se evaporaba gradualmente para evitar que aumentase el grado de vacío, fallando de ese modo la deposición en vacío.

#### Ejemplo 11

##### [0092]

Etapa (1): La solución de disolvente orgánico de la poliimida obtenida en el Ejemplo de Referencia 2 se extruyó de una matriz en T con una bomba dosificadora en una cantidad prescrita y se sometió a moldeo “flow casting” en una cinta giratoria de acero inoxidable.

Etapa (2): Posteriormente, se secó el material de moldeo “flow casting” durante 30 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a 120°C sobre el material de moldeo “flow casting” a una velocidad de flujo de 6,6 m/s, y se secó adicionalmente durante 30 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a 130°C a una velocidad de flujo de 7,4 m/s, seguido de la liberación de la

cinta de acero inoxidable, para proporcionar una película autoportante con un espesor de 130 µm y una anchura de 630 mm. La película autoportante tenía una transmitancia total de luz de un 90,2%, un YI (índice de amarillo) de 1,74, una turbidez de un 1,10% y una proporción residual de disolvente de un 20,0% en masa.

Etapa (3-1): La película autoportante obtenida en la etapa (2) se hizo pasar horizontalmente a través de un secador de rame, y mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 8% en volumen de oxígeno y un 92% en volumen de nitrógeno a 160°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 30 segundos, a 170°C sobre la superficie superior de la película en una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 1 minuto y 10 segundos, y adicionalmente a 200°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 5 minutos y 22 segundos, la película se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 1,01 veces y en la dirección transversal 1,06 veces, y finalmente se relajó 0,97 veces, durante el paso de la película a través del secador, seguido de ser sacada del secador. La película de poliimida resultante tenía un espesor de 112 µm, una transmitancia total de luz de un 90,2%, un YI de 1,80 y una turbidez de un 1,10%, que presentó una buena transparencia. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 5,9% en masa.

Etapa (3-2): La película obtenida en la etapa (3-1) se cortaron 40 mm en ambos bordes de la misma con un dispositivo de recorte, y se secó soplando nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno sobre las superficies superior e inferior de la película a una tasa de flujo de 3,2 m/s a 175°C durante 2 minutos y 9 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 195°C durante 3 minutos y 12 segundos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 205°C durante 3 minutos y 45 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 205°C durante 3 minutos y 12 segundos, a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 205°C durante 1 minuto y 36 segundos, a una tasa de flujo de 3,2 m/s a 205°C durante 2 minutos y 9 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 220°C durante 3 minutos y 12 segundos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 240°C durante 3 minutos y 45 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 240°C durante 3 minutos y 12 segundos, a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 220°C durante 1 minuto y 36 segundos, a una tasa de flujo de 3,2 m/s a 220°C durante 2 minutos y 9 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 260°C durante 3 minutos y 12 segundos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 280°C durante 3 minutos y 45 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 280°C durante 3 minutos y 12 segundos, y a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 220°C durante 1 minuto y 36 segundos, utilizando un secador que secaba la película calentando directamente la película mediante calentamiento por infrarrojo lejano y simultáneamente se sopló nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno calentado mediante un calentador de infrarrojo lejano. La película de poliimida finalmente obtenida tenía un espesor de 103 µm, una anchura de 550 mm, una transmitancia total de luz de un 90,2%, un YI de 1,82 y una turbidez de un 1,10%, que presentó una buena transparencia, y tenía una buena planicidad. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,9% en masa.

De la película resultante, se cortó un trozo de película que tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, y el grado de vacío alcanzó  $10^{-5}$  torr ( $133 \times 10^{-5}$  Pa) en 30 minutos. Por consiguiente, se encontró que la película era capaz de depositarse en vacío.

## Ejemplo 12

### [0093]

Etapa (1): La solución de disolvente orgánico de la poliimida obtenida en el Ejemplo de Referencia 2 se extruyó de una matriz en T con una bomba dosificadora en una cantidad prescrita y se sometió a moldeo "flow casting" en una cinta giratoria de acero inoxidable.

Etapa (2): Posteriormente, se secó el material de moldeo "flow casting" durante 30 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a 120°C sobre el material de moldeo "flow casting" a una velocidad de flujo de 6,6 m/s, y se secó adicionalmente durante 30 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a 130°C a una velocidad de flujo de 7,4 m/s, seguido de la liberación de la cinta de acero inoxidable, para proporcionar una película autoportante con un espesor de 60 µm y una anchura de 630 mm. La película autoportante tenía una transmitancia total de luz de un 90,2%, un YI (índice de amarillo) de 1,88, una turbidez de un 1,04% y una proporción residual de disolvente de un 16,0% en masa.

Etapa (3-1): La película autoportante obtenida en la etapa (2) se hizo pasar horizontalmente a través de un secador de rame, y mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno a 160°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 15 m/s y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 30 segundos, a 170°C sobre la superficie superior de la película en una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 1 minuto y 10 segundos, y adicionalmente a 200°C sobre la superficie superior de la película a una velocidad de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una velocidad de flujo de 9,9 m/s durante 5 minutos y 22 segundos, la película se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 1,01 veces y en la dirección transversal 1,06 veces, y finalmente se relajó 0,97 veces, durante el paso de la película a través del secador, seguido de ser sacada del secador. La

película de poliimida resultante tenía un espesor de 112 µm, una transmitancia total de luz de un 90,2%, un YI de 1,80 y una turbidez de un 1,10%, que presentó una buena transparencia. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 4,9% en masa.

5 Etapa (3-2): La película obtenida en la etapa (3-1) se cortaron 40 mm en ambos bordes de la misma con un dispositivo de recorte, y se secó soplando nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno sobre las superficies superior e inferior de la película a una tasa de flujo de 3,2 m/s a 220°C durante 2 minutos y 9 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 260°C durante 3 minutos y 12 segundos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 280°C durante 3 minutos y 45 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 280°C durante 3 minutos y 12 segundos, y a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 220°C durante 1 minuto y 36 segundos, utilizando un secador que secaba directamente la película por calentamiento de la película mediante calentamiento por infrarrojo lejano y simultáneamente se sopló nitrógeno que contenía 1.000 ppm de oxígeno calentado mediante un calentador de infrarrojo lejano. La película de poliimida finalmente obtenida tenía un espesor de 103 µm, una anchura de 550 mm, una transmitancia total de luz de un 90,2%, un YI de 1,82 y una turbidez de un 1,10%, que presentó una buena transparencia, y tenía una buena planicidad. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 0,7% en masa.

De la película resultante, se cortó un trozo de película que tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, y el grado de vacío alcanzó  $10^{-5}$  torr ( $133 \times 10^{-5}$  Pa) en 30 minutos. Por consiguiente, se encontró que la película era capaz de depositarse en vacío.

#### Ejemplo Comparativo 8

25 [0094] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 11 excepto porque en el Ejemplo 11, la película no se sometió a la etapa (3-2). De la película resultante, se cortó un trozo de película que tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, pero no se alcanzó 1 torr (133 Pa) después de 30 minutos. Se encontró que el disolvente residual se evaporaba gradualmente para evitar que aumentase el grado de vacío, fallando de ese modo la deposición en vacío.

30

#### Ejemplo Comparativo 9

35 [0095] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 11 excepto porque en el Ejemplo 11, la película no se sometió a la etapa (3-1), y en la etapa (3-2), se secó la película a 280°C mientras se soplaban nitrógeno con una concentración de oxígeno de 300 ppm a una velocidad de flujo de 3,3 m/s. Sin embargo, la película se alargó en el secador del tipo de calentamiento por infrarrojo lejano y se rayó en la dirección de la máquina para causar un fallo de aspecto.

#### Ejemplo Comparativo 10

40 [0096] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 12 excepto porque en el Ejemplo 12, la película no se sometió a la etapa (3-2). De la película resultante, se cortó un trozo de película que tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, pero no se alcanzó 1 torr (133 Pa) después de 30 minutos. Se encontró que el disolvente residual se evaporaba gradualmente para evitar que aumentase el grado de vacío, fallando de ese modo la deposición en vacío.

#### Ejemplo Comparativo 11

50 [0097] Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 11 excepto porque en el Ejemplo 12, la película no se sometió a la etapa (3-1), y en la etapa (3-2), la película se secó a 240°C mientras se soplaban nitrógeno con una concentración de oxígeno de 300 ppm a una velocidad de flujo de 3,3 m/s. Sin embargo, la película se alargó en el secador del tipo de calentamiento por infrarrojo lejano y se rayó en la dirección de la máquina para causar un fallo de aspecto.

55

#### Ejemplo 13

##### [0098]

60 Etapa (1): La solución de disolvente orgánico de la poliimida obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se extruyó de una matriz en T con una bomba dosificadora en una cantidad prescrita y se sometió a moldeo "flow casting" en una cinta giratoria de acero inoxidable.

65 Etapa (2): Posteriormente, se secó el material de moldeo "flow casting" durante 50 minutos mientras se soplaban un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a 110°C sobre el material de moldeo "flow casting" a una velocidad de flujo de 4,3 m/s, y se secó adicionalmente

5 durante 50 minutos mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 15% en volumen de oxígeno y un 85% en volumen de nitrógeno calentado a 140°C a una velocidad de flujo de 9,4 m/s, seguido de la liberación de la cinta de acero inoxidable, para proporcionar una película autoportante que tenía una anchura de 630 mm y un espesor de 242 µm. La película autoportante tenía una transmitancia total de luz de un 89,5%, un YI de 2,81, una turbidez de un 1,14% y una proporción residual de disolvente de un 20,0% en masa.

10 Etapa (3-1): La película autoportante obtenida en la etapa (2) se hizo pasar horizontalmente a través de un secador de rame, y mientras se soplaba un gas mixto que contenía un 10% en volumen de oxígeno y un 90% en volumen de nitrógeno a 140°C sobre la superficie superior de la película a una tasa de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una tasa de flujo de 9,9 m/s durante 4 minutos y 57 segundos, a 200°C sobre la superficie superior de la película a una tasa de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una tasa de flujo de 9,9 m/s durante 14 minutos y 6 segundos, y adicionalmente a 170°C sobre la superficie superior de la película a una tasa de flujo de 15 m/s, y sobre la superficie inferior de la película a una tasa de flujo de 9,9 m/s durante 2 minutos, la película se estiró biaxialmente de manera simultánea en la dirección de la máquina 1,01 veces y en la dirección transversal 1,06 veces durante el paso de la película a través del secador. La película de poliimida resultante tenía un espesor de 216 µm, una transmitancia total de luz de un 89,5%, un YI de 2,90 y una turbidez de un 1,17%, que presentó una buena transparencia. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 5,8% en masa.

15 Etapa (3-2): La película obtenida en la etapa (3-1) se cortaron 40 mm en ambos bordes de la misma con un dispositivo de recorte, y se secó soplando nitrógeno que contenía 200 ppm de oxígeno sobre las superficies superior e inferior de la película a una tasa de flujo de 3,2 m/s a 195°C durante 6 minutos y 27 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 205°C durante 9 minutos y 36 segundos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 220°C durante 11 minutos y 15 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 220°C durante 9 minutos y 36 segundos, a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 220°C durante 4 minutos y 48 segundos, a una tasa de flujo de 3,6 m/s a 230°C durante 11 minutos y 15 segundos, a una tasa de flujo de 4,2 m/s a 240°C durante 9 minutos y 36 segundos, y a una tasa de flujo de 3,5 m/s a 220°C durante 4 minutos y 48 segundos, utilizando un secador que secaba la película calentando directamente la película mediante calentamiento por infrarrojo lejano y simultáneamente se sopló nitrógeno que contenía 200 ppm de oxígeno calentado mediante un calentador de infrarrojo lejano. La película de poliimida finalmente obtenida tenía un espesor de 202 µm, una anchura de 550 mm, una transmitancia total de luz de un 89,5%, un YI de 3,02 y una turbidez de un 1,17%, que presentó una buena transparencia, y tenía una buena planicidad. La proporción residual de disolvente de la misma fue de un 1,3% en masa.

20 De la película resultante, se cortó un trozo de película que tenía unas dimensiones de 150 mm x 150 mm, y se colocó en una cámara de vacío, que se evacuó con una bomba de vacío para medir el grado de vacío alcanzado, y el grado de vacío alcanzó  $10^{-5}$  torr ( $133 \times 10^{-5}$  Pa) en 30 minutos. Por consiguiente, se encontró que la película era capaz de depositarse en vacío.

### 35 Ejemplo Comparativo 12

40 **[0099]** se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 13, excepto porque el aire se utilizó en la etapa (3-1) del Ejemplo 13. Sin embargo, la película obtenida en la etapa (3-1) tenía una transmitancia total de luz de un 78,5%, un YI de 4,77 y una turbidez de un 1,20%, que presentó amarilleo considerable.

### 45 Ejemplo Comparativo 13

50 **[0100]** Se obtuvo una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 13, excepto porque en la etapa (3-2) del Ejemplo 13 se utilizó un gas mixto que contenía un 7% en volumen de oxígeno y un 93% en volumen de nitrógeno. Sin embargo, la película obtenida en la etapa (3-2) tenía una transmitancia total de luz de un 84,5%, un YI de 3,62 y una turbidez de un 1,17%, que presentó amarilleo de la película.

[Susceptibilidad de aplicación industrial]

55 **[0101]** La película de resina transparente incolora obtenida en la presente invención tiene una transparencia incolora considerablemente alta y presenta una excelente resistencia al calor y planicidad, y la película se puede utilizar de manera efectiva como un sustrato transparente, un sustrato de transistor de película delgada y un sustrato de circuito impreso flexible de un dispositivo de visualización de cristal líquido y un dispositivo de visualización EL orgánico, y similares.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora mediante un procedimiento de moldeo "flow casting" de una solución que comprende: el moldeo "flow casting" de una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida sobre un soporte; y el secado, comprendiendo el procedimiento por lo menos la etapa (1), etapa (2) y etapa (3) siguientes en el orden indicado:

(1) un etapa de moldeo "flow casting" de una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o poliimida sobre un soporte,

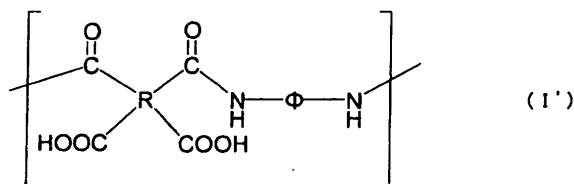
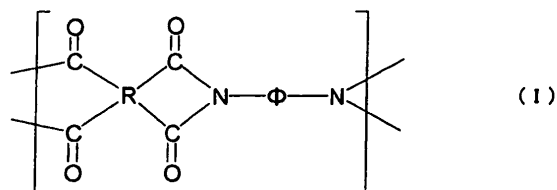
(2) una etapa de evaporación del disolvente orgánico mientras se sopla un gas con un contenido de oxígeno de entre un 0,001 y un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 170°C sobre el material de moldeo "flow casting", y la liberación del soporte como una película autoportante, y

(3) una etapa de realización de la etapa (3-1) y la etapa (3-2) siguientes en el orden indicado:

(3-1) una etapa de reducción de la proporción residual del disolvente orgánico en la película autoportante mientras se sopla un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 250°C sobre la película utilizando por lo menos un secador del tipo de soplado de un gas caliente, y

(3-2) una etapa de reducción de la proporción residual del disolvente orgánico en la película autoportante mientras se sopla un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 5% en volumen a una temperatura de entre 150 y 400°C sobre la película utilizando por lo menos un secador del tipo de soplado de un gas caliente.

2. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliimida es una poliimida que tiene una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula general (I), y el ácido poliámico es un ácido poliámico que tiene una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula general (I'):



en las que en las fórmulas, R representa un grupo hidrocarburo alifático tetravalente o un grupo hidrocarburo alicíclico tetravalente, teniendo cada uno de 4 a 39 átomos de carbono, y el símbolo Φ representa un grupo hidrocarburo alifático divalente, un grupo hidrocarburo alicíclico divalente, un grupo hidrocarburo aromático divalente o un grupo divalente que contiene una combinación de estos grupos, cada uno de los cuales teniendo de 2 a 39 átomos de carbono, y pueden contener como grupo de unión por lo menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O- y -S-.

3. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el disolvente orgánico es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, γ-butirolactona, dimetilsulfóxido, hexametilfosforamida, tetrahidrotiofeno 1,1-dióxido (sulfolano, tetrametilensulfona), p-clorofenol, m-cresol, 2-cloro-4-hidroxitolueno, 1,3-dioxolano, ciclohexanona, ciclopentanona, 1,4-dioxano, ε-caprolactama, diclorometano y cloroformo.

4. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (3-1), se utiliza un gas que tiene una temperatura entre 1 y 100°C superior a la temperatura de un gas utilizado finalmente en la etapa (2).

5. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (3-2), se utiliza un gas que tiene una temperatura entre 1 y 100°C superior a la temperatura de un gas utilizado finalmente en la etapa (3-1).

6. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el secador utilizado en la etapa (3-1) es un secador de rame, el secador utilizado en la etapa (3-2) es un secador de un sistema de calentamiento por infrarrojo lejano.
- 5 7. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con la reivindicación 6, en el que en la etapa (3-1), la película se estira, simultáneamente con el secado, entre 1,01 y 6 veces en la dirección de la máquina y/o en la dirección transversal.
- 10 8. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa (2), una velocidad de flujo del gas soplado sobre el material de moldeo "flow-casting" es de 1 a 36 m/s.
- 15 9. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (3-1), las velocidades de flujo del gas soplado sobre una superficie superior y una superficie inferior de la película autoportante son cada uno de 0,1 a 44 m/s.
- 20 10. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con la reivindicación 9, en el que en la etapa (3-1), una velocidad de flujo del gas soplado sobre una superficie inferior de la película autoportante es de 0,3 a 1,1 veces una velocidad de flujo del gas soplado sobre una superficie superior de la película.
- 25 11. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en la etapa (3-2), las velocidades de flujo del gas soplado sobre una superficie superior y una superficie inferior de la película autoportante son cada uno de 0,1 a 44 m/s.
- 30 12. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el soporte comprende acero inoxidable.
- 35 13. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la proporción residual del disolvente orgánico de la película autoportante es 30% en masa de menos después terminar la etapa (2), igual o inferior a un 15% en masa después terminar la etapa (3-1), e igual o inferior a un 3% en masa después terminar la etapa (3-2).
- 40 14. Procedimiento de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la película de resina transparente incolora resultante tiene una transmitancia total de luz igual o superior a un 88%, un YI (índice de amarillo) igual o inferior a 3 y una turbidez "haze" igual o inferior a un 1,5.
- 45 15. Aparato de producción de una película de resina transparente incolora que tiene una transmitancia total de luz igual o superior a un 88%, un YI (índice de amarillo) igual o inferior a 3 y una turbidez "haze" igual o inferior a un 1,5, mediante un procedimiento de moldeo "flow casting", comprendiendo el aparato:
- 50 un dispositivo formador de película que sopla un gas con un contenido de oxígeno de entre un 0,001 y un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 170°C sobre una solución de disolvente orgánico de un ácido poliámico o una poliimida que se ha sometido a moldeo "flow casting" sobre un soporte, proporcionando de ese modo una película autoportante,  
 un dispositivo que libera la película autoportante del soporte,  
 un secador del tipo de soplado de un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 15% en volumen a una temperatura de entre 100 y 250°C, y  
 un secador del tipo de soplado de un gas con un contenido de oxígeno igual o inferior a un 5% en volumen a una temperatura de entre 150 y 400°C.
- 55 16. Aparato de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con la reivindicación 15, en el que por lo menos uno de los secadores es un secador que tiene una función de estiramiento biaxial.
17. Aparato de producción de una película de resina transparente incolora de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16, en el que por lo menos uno de los secadores es un secador que tiene dos o más zonas de temperatura diferentes del gas soplado.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- 10
- US 3639343 A [0007]
  - JP 8143666 A [0007]
  - JP 8225645 A [0007]
  - US 20040063898 A [0007]
  - US 20060105185 A [0007]