

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-312955

(43)公開日 平成 6 年(1994)11月 8 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 65/24		8930-4H		
C 0 7 D 307/89	Z			
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-105632

(22)出願日 平成 5 年(1993) 5 月 6 日

(71)出願人 591090024
今井 淑夫
東京都大田区中馬込 1 丁目 9 番 2 - 303号

(71)出願人 000005968
三菱化成株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72)発明者 今井 淑夫
東京都大田区中馬込一丁目 9 番 2 - 303号

(72)発明者 柿本 雅明
神奈川県横浜市中区池袋61番地の 9

(72)発明者 劉 貴生
東京都目黒区大岡山 1 - 6 - 14

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

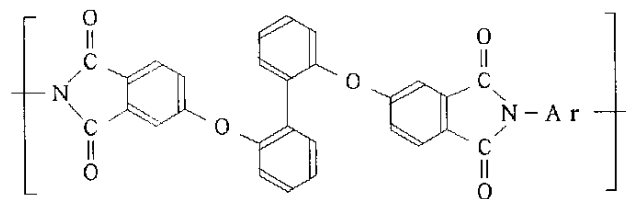
(54)【発明の名称】 芳香族テトラカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸二無水物及びポリイミド樹脂

(57)【要約】

＊あるポリイミド樹脂。

【構成】 下記一般式で表わされる構成単位からなり、
濃硫酸中、3 0℃での固有粘度が0. 1～5 d l / g で＊

【化 1】



(A rは二価の芳香族基を示す。) 上記ポリイミド樹脂の原料となる芳香族テトラカルボン酸及び芳香族テトラカルボン酸二無水物。

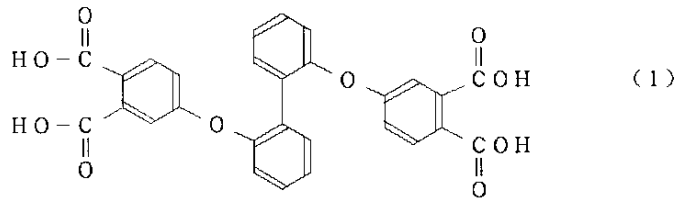
【効果】 各種有機溶媒や鉱酸に可溶で、かつ、高いガラス転移温度を有する。

【特許請求の範囲】

* する芳香族テトラカルボン酸。

【請求項1】 下記式(1)で表わされることを特徴と*

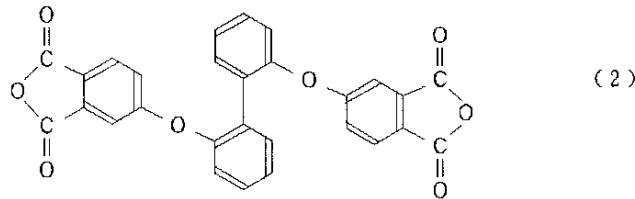
【化1】



【請求項2】 下記式(2)で表わされることを特徴とする芳香族テトラカルボン酸二無水物。

※【化2】

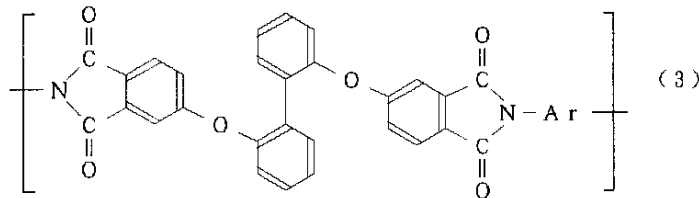
※10



【請求項3】 下記式(3)の一般式で表わされる構成単位からなり、濃硫酸中、30℃での固有粘度が0.1★

★~5 dl/gであることを特徴とするポリイミド樹脂。

【化3】



(式(3)中、Arは二価の芳香族基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリイミド樹脂、特に各種有機溶媒に可溶でなおかつ高いガラス転移温度を有する新規ポリイミド樹脂、その原料となる新規な芳香族テトラカルボン酸及び芳香族テトラカルボン酸二無水物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、全芳香族ポリイミド樹脂は優れた耐熱性ととも優れた機械的特性を有し、広く工業材料として使用されてきた。しかしこれら多くのポリイミド樹脂は各種有機溶媒および鉱酸のいずれにも不溶であり、また熱的に不融でもあるので、その成形を行うことは極めて困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような従来の芳香族ポリイミド樹脂においては、高いガラス転移温度を☆

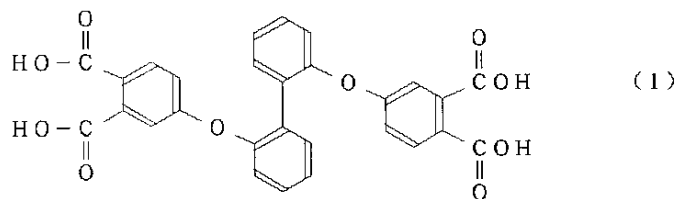
☆有し耐熱性に優れていて、しかも同時に有機溶媒に対する良好な溶解性を有するものはほとんどなく、このような耐熱性と加工性とをともに具備する芳香族ポリイミド樹脂がないことがこの樹脂の商業的利用の上で大きな問題点であった。従って、本発明は、各種有機溶媒に可溶で、なおかつ高いガラス転移温度を有する新規なポリイミド樹脂、その原料となる新規な芳香族テトラカルボン酸及び芳香族テトラカルボン酸二無水物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは各種有機溶媒や鉱酸に可溶で、なおかつ高いガラス転移点を有するポリイミド樹脂を製造するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、下記式(1)

【0005】

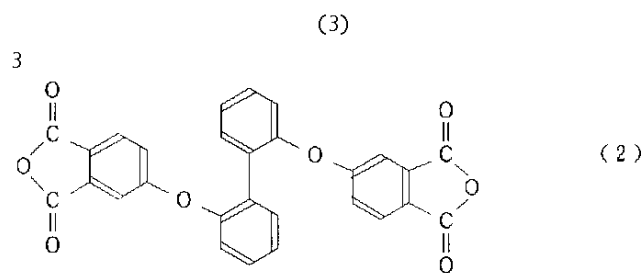
【化4】



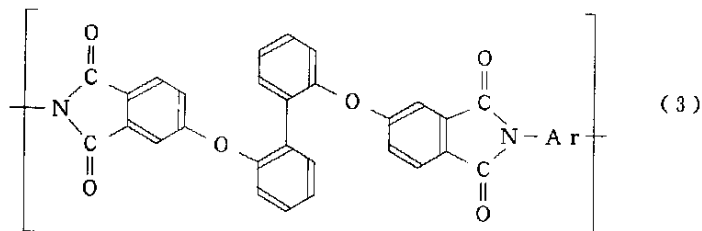
で表わされることを特徴とする芳香族テトラカルボン酸、下記式(2)

【0006】

50 【化5】



で表わされることを特徴とする芳香族テトラカルボン酸
無水物、及び下記式(3)の一般式



(式(3)中、Arは二価の芳香族基を示す。)

【0008】で表わされる構成単位からなり、濃硫酸中、30℃での固有粘度が0.1～5dl/gであることを特徴とするポリイミド樹脂に存する。以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の芳香族テトラカルボン酸及び芳香族テトラカルボン酸二無水物は次のようにして得られる。2, 2'-ビフェノールと炭酸カリウムとをジメチルスルホキシド(DMSO)中で反応させた後、この反応物を更に4-ニトロフタルニトリルと反応させ、2, 2'-ビス(3, 4-ジシアノフェノキシ)ビフェニルを合成する。次に得られた2, 2'-ビス(3, 4-ジシアノフェノキシ)ビフェニルを水/アルコール中、水酸化カリウム存在下で還流することにより、芳香族テトラカルボン酸である2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシ)ビフェニルが得られる。2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシ)ビフェニルを酢酸中、無水酢酸存在下で還流することにより、芳香族テトラカルボン酸二無水物である2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボフェノキシ)ビフェニル二無水物が得られる。

【0009】本発明のポリイミド樹脂は、前記式(2)で表わされる芳香族テトラカルボン酸二無水物と下記式(4)の一般式で示される芳香族ジアミンから製造される。



(式(4)中、Arは二価の芳香族基を示す。)

【0010】上記式(4)で表わされる芳香族ジアミンとしては例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、o-トリジン、o-ジアニジン、1, 5-ジアミノナフタリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0011】本発明のポリイミド樹脂の製造方法の一例を示すと、有機溶媒中、前述のジアミン化合物とテトラ

カルボン酸二無水物とを-20～50℃で数分間から数日間反応させることにより、ポリアミド酸を得、次いで加熱もしくは脱水閉環剤による処理によりポリイミド樹脂を得るものである。ポリアミド酸の合成反応に使用できる有機溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミド系溶媒、ベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、ピリジンのような芳香族系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンのようなハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグリムのようなエーテル系溶媒等を例示することができる。特にN, N-ジメチルアセトアミドや、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒を使用すると、高重合体のポリアミド酸を得ることができる。

【0012】について、得られたポリアミド酸を100～350℃で加熱しポリイミド樹脂とする。また、無水酢酸とピリジンの混合溶液等の脱水閉環剤でポリアミド酸を処理することにより、ポリイミド樹脂を得ることもできる。この方法において本発明のポリイミド樹脂の分子量は、ジアミン化合物との仕込量によって制限され、等モル量使用したときに高分子量のポリイミド樹脂を製造することができる。

【0013】本発明のポリイミド樹脂は、濃硫酸中、30℃での固有粘度が0.1～5dl/gである。固有粘度が0.1dl/gより低いとフィルム等に成形した成形品の機械的特性や耐熱性等の特性が十分ではなく、固有粘度が5dl/gを超えると有機溶媒等への溶解性が悪くなり、好ましくない。かくして製造された本発明のポリイミド樹脂は、硫酸等の鉱酸に可溶となる。また、その溶解性は、特に採用した製造方法と原料である前記式(4)で表わされる芳香族ジアミンの種類により変化するが、一部の樹脂においては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の溶剤の全てに、またはこ

これらのうちの一部に可溶となる。また、本発明のポリイミド樹脂は、200℃以上の高いガラス転移点を有し、熱的に安定で400℃付近まで加熱しても熱分解は認められない。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例により何ら制限されるものではない。

【0015】参考例1

(2, 2'-ビス(3, 4-ジシアノフェノキシ)ビフェニルの合成) 2, 2'-ビフェノール9.31g (50mmol)と炭酸カリウム15gをジメチルスルホキシド(DMSO)100ml、ベンゼン100mlと共に不活性ガス雰囲気下で攪拌しながら6時間加熱した。このとき生成する水をベンゼンと共に系外に除去した。反応終了後、室温で放冷したのち4-ニトロフタルニトリル17.66g (102mmol)を加え40℃で40時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応溶液を大量の水に投入し析出させた。この結晶を濾別し乾燥させた後、エタノールで2度再結晶して標記のモノマーを得た。

収量 15.90g (収率 78%)

IR 2234cm⁻¹ (シアノ基)、1254cm⁻¹ (エーテル結合)の吸収があった。

融点 155~156℃

【0016】実施例1

(2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボフェノキシ)ビフェニルの合成) 2, 2'-ビス(3, 4-ジシアノフェノキシ)ビフェニル8.13g (20mmol)を水200ml、メタノール200ml、水酸化カリウム22gと共に不活性ガス雰囲気下に入れ還流させ、加水分解を行った。反応終了はアンモニア臭がしなくなることで判断した。放冷した後塩酸を加えpHを3以下にしてテトラカルボン酸を析出させ、濾別乾燥させた。

収量 10.28g (収率 100%)

IR 1710cm⁻¹ (カルボニル基)の吸収、3000cm⁻¹を中心にした幅広い吸収(水酸基)があり、2234cm⁻¹ (シアノ基)の吸収が消えた。

【0017】実施例2

(2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボフェノキシ)ビフェニル二無水物の合成) 2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボフェノキシ)ビフェニル2.63g (5.5mmol)を酢酸30mlに加熱溶解させた後、無水酢酸1.5mlを加え20分間還流させた。反応終了後結晶が析出するので濾別乾燥した。

収量 1.98g (収率 81%)

IR 1852cm⁻¹、1770cm⁻¹ (酸無水物カル

ボニル基)の吸収があり、1710cm⁻¹、3000cm⁻¹の吸収が消えた。

【0018】

【表1】融点 188~190℃

元素分析 C₂₈H₁₄O₈

	C	H
計算値	70.30	2.95
実測値	70.38	2.81

【0019】実施例3

4, 4'-オキシジアニリン(ODA)0.400g (2mmol)をジメチルアセトアミド(DMAc)8mlに溶解させた後、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボフェノキシ)ビフェニル二無水物0.963g (2mmol)を加え窒素気流下室温で3時間反応させた。反応溶液を水中に投入し、固有粘度0.49dl/gのポリイミド酸を得た。これを100℃、200℃、300℃で各1時間加熱閉環させることによりポリイミドを得た。得られたポリイミドの固有粘度(0.5g/dl、DMAc中、30℃)は0.56dl/gであり、ガラス転移温度は206℃、窒素下での熱分解開始温度は435℃であった。又このポリイミドはDMAc、N-メチルピロリドン(NMP)及び濃硫酸に溶解した。ポリイミドフィルムの赤外吸収スペクトルにより1779, 1717, 1367, 725cm⁻¹にイミド結合に基づく特性吸収が各々観測された。

【0020】実施例4

実施例3においてODAの代りに4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン0.4966g (2mmol)を用いた以外は全て実施例3と同様にしてポリイミドを得た。得られたポリイミドの固有粘度は0.1dl/gであり、Tgは242℃、窒素下での熱分解開始温度は385℃であった。又このポリイミドはDMAc及びNMPに溶解した。

【0021】実施例5

実施例3においてODAの代りにm-フェニルジアミン0.2163g (2mmol)を用いた以外は全て実施例3と同様にしてポリイミドを得た。得られたポリイミドの固有粘度は0.33dl/gであり、Tgは205℃、窒素下での熱分解開始温度は420℃であった。又このポリイミドはDMAc及びNMPに溶解した。

【0022】

【発明の効果】本発明によって得られるポリイミド樹脂は、各種有機溶媒や鉱酸に可溶で、かつ、高いガラス転移温度を有する。又、本発明の芳香族テトラカルボン酸及び芳香族テトラカルボン酸二無水物は本発明のポリイミド樹脂の原料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 正希

神奈川県横浜市磯子区森6-26-11