

(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10-101791

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 69/32

C 0 8 G 69/32

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-251937

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月24日

(71) 出願人 390023582

財団法人工業技術研究院

台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號

(72) 発明者 劉 貴生

台湾新竹市光華二街81巷10弄69号 8 楼

(72) 発明者 蕭 勝輝

台湾台北市延壽街330巷17弄18- 1 号 6 楼

(72) 発明者 楊 正昌

台湾台北市内湖区大湖街160号 5 楼

(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外 2 名)

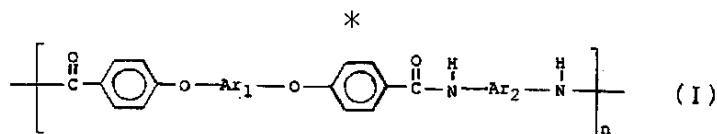
(54) 【発明の名称】 有機溶媒に対して可溶性の全芳香族系ポリアミド及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 種々の有機溶媒に対して優れた溶解性を示し且つ良好な耐熱性を有する全芳香族系ポリアミドを提供する。

＊【解決手段】 下式 (I) で表される全芳香族系ポリアミドである。

【化 1】



[式中、Ar₁ はナフチレン、Ar₂ は二価の芳香族残

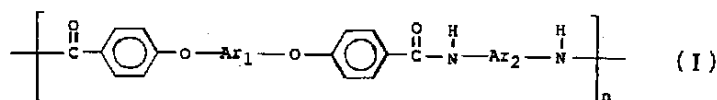
基を夫々表す]

【特許請求の範囲】

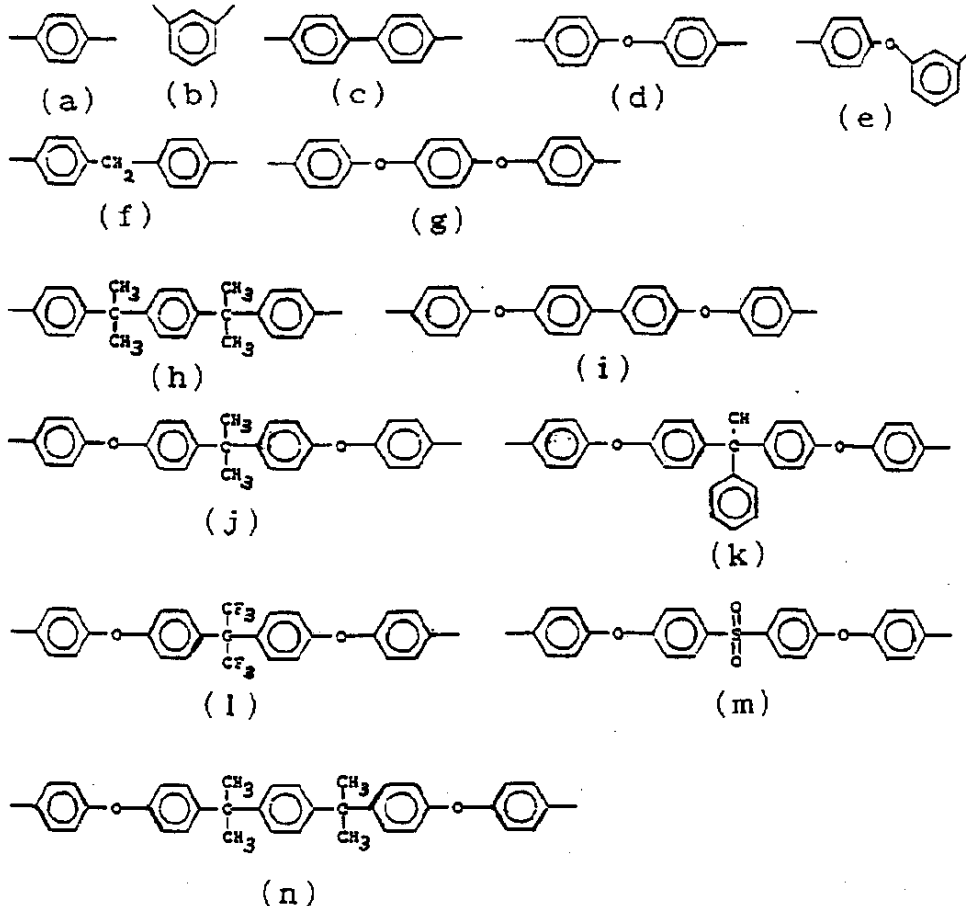
*ミド。

【請求項1】 下式(I)で表される全芳香族系ポリアミド

【化1】

〔式中、Ar₁ はナフチレン、Ar₂ は二価の芳香族残基を夫々表す〕※【請求項2】 Ar₂ は、下記

※【化2】

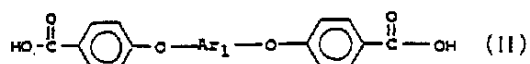


より選択される芳香族残基である請求項1に記載の全芳香族系ポリアミド。

【請求項3】 請求項1に記載の全芳香族系ポリアミドを製造する方法であって、

下式(II)

【化3】



〔式中、Ar₁ は前と同じ意味〕で表されるナフチルエーテル鎖含有カルボン酸、またはそのカルボキシ基における反応性誘導体を、式(III)：H₂N-Ar₂-NH₂〔式中、Ar₂ は前と同じ意味〕で表される芳香族ジアミンと反応させることを特徴とする全芳香族系ポリアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

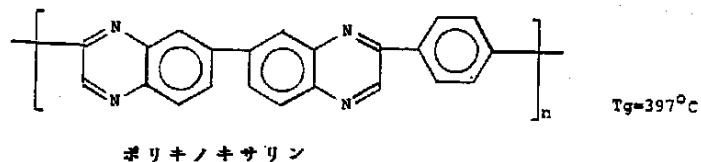
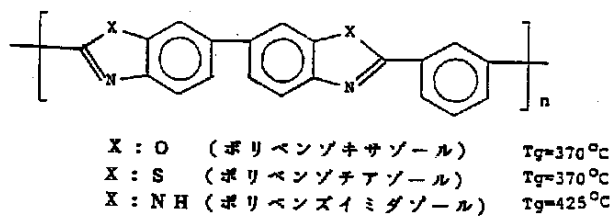
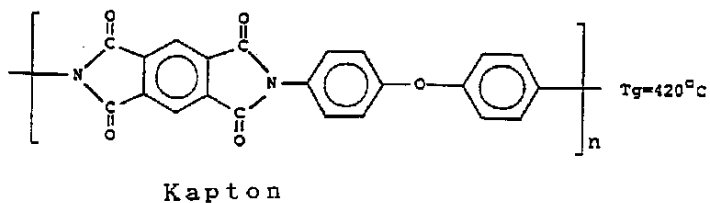
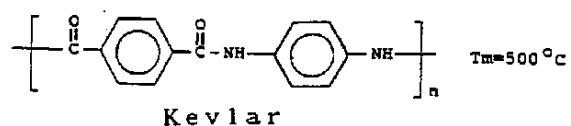
【発明の属する技術分野】本発明は、種々の有機溶媒に対して可溶性の新規な全芳香族系ポリアミドに関するものである。本発明のポリアミドは、フィルムや繊維を容易に成形加工することができる。

【0002】

40 【従来の技術】全芳香族系ポリアミドの代表例であるアラミド類は、物理的性質および化学的性質の両方に優れており、しかも耐熱性も良好である反面、一般的に剛直性であり、融点(以下、T_mと略記する場合がある)やガラス転移温度(以下、T_gと略記する場合がある)が高く且つ有機溶媒にあまり溶けない為、フィルムや繊維等の製品に加工し難いという問題がある。例えば、下記構造式を有するポリアミド類やポリイミド類はT_gやT_mが高いので、フィルムや繊維等に容易に加工することができない。

50 【0003】

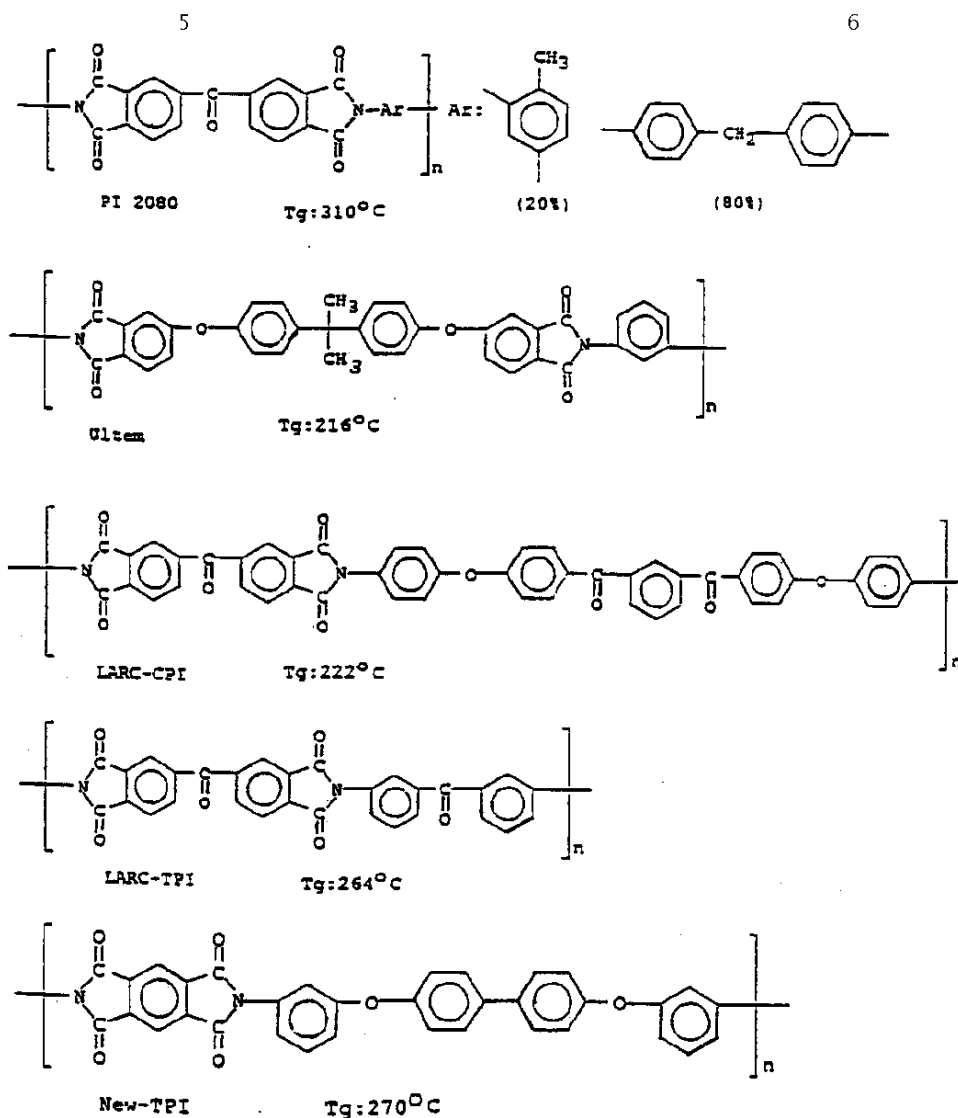
【化4】



【0004】そこで、溶融するのに適したポリイミド類として、下記構造式を有する線形ポリイミド類が開発されている。

【0005】

【化5】



【0006】これらのポリイミド類は、耐熱性、化学的安定性、寸法安定性、機械的性質および電気的性質の点では非常に優れているが、有機溶媒に対する溶解性はかなり低い為、フィルムや繊維に加工するには不適切である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、種々の有機溶*

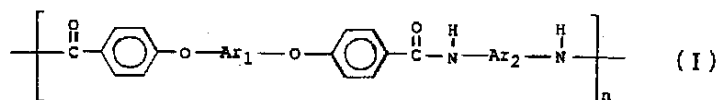
*媒に対して優れた溶解性を示すと共に、良好な耐熱性も備えた全芳香族系ポリアミド、およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することができた本発明の全芳香族系ポリアミドは、下式(I)

【0009】

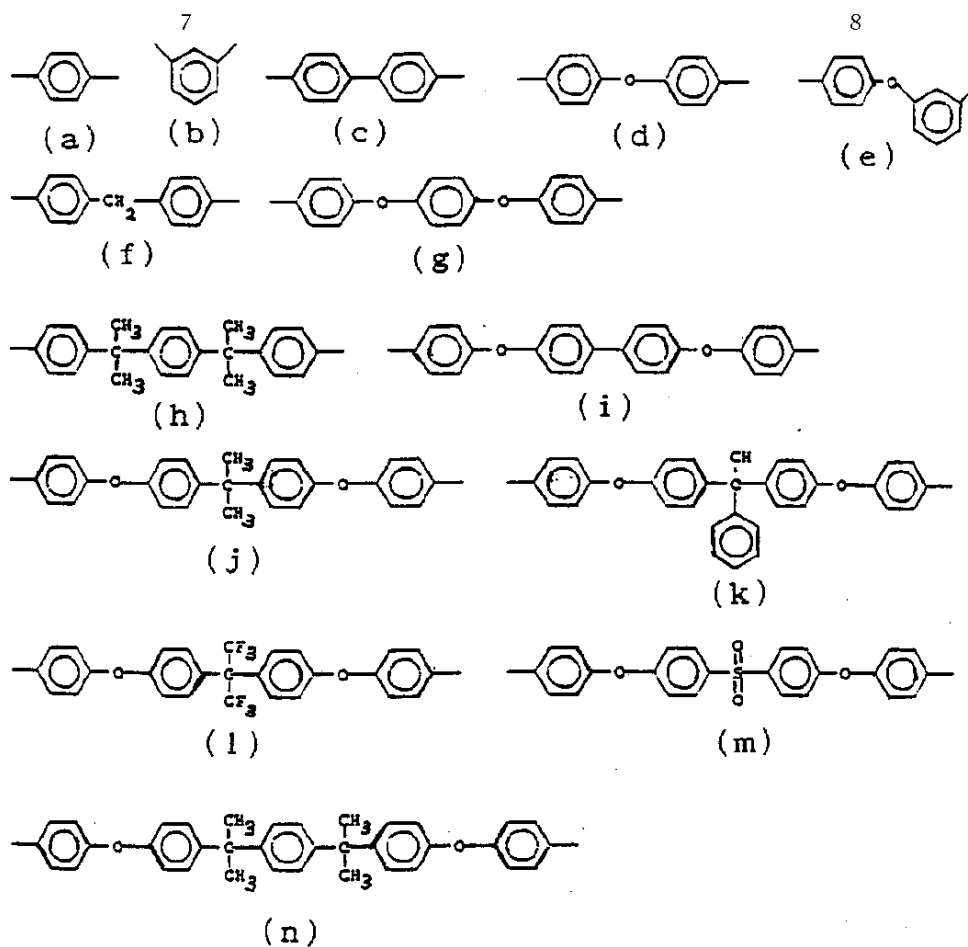
【化6】



【0010】〔式中、Ar₁ はナフチレン、Ar₂ は二価の芳香族残基を夫々表す〕で表されるものである。式
中のAr₂ は、下記

【0011】

【化7】

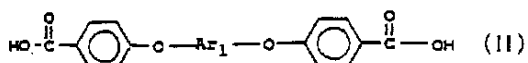


【0012】より選択される芳香族残基であることが好ましい。また、上記課題を解決することができた本発明の全芳香族系ポリアミドの製造方法は、下式(II)

【0013】

30

【化8】



【0014】〔式中、Ar₁は前と同じ意味〕で表されるナフチル-エーテル鎖含有カルボン酸、またはそのカルボキシ基における反応性誘導体を、式(III)：H₂N-Ar₂-NH₂〔式中、Ar₂は前と同じ意味〕で表される芳香族ジアミンと反応させるところに要旨を有するものである。

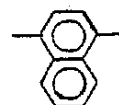
【0015】

40

【発明の実施の形態】上述した様に、本発明の全芳香族系ポリアミドは上式(I)で示される。式中、Ar₁は、例えば下式

【0016】

【化9】



【0017】で示される2,6-ナフチレンまたは1,4-ナフチレン等のナフチレンであり、Ar₂は、例えば上記(a)～(n)で表される二価の芳香族残基である。この様な組み合わせからなる全芳香族系ポリアミドは、種々の有機溶媒に対する溶解性や耐熱性が格段に優れているので、フィルムや繊維などを成形するのに特に推奨されるものであり、本発明の好ましい実施態様である。

【0018】また、本発明の全芳香族系ポリアミドは、上式(II)で表されるナフチル-エーテル鎖含有カルボン酸、またはそのカルボキシ基における反応性誘導体(以下、単にカルボン酸誘導体と呼ぶ場合がある)を、上式(III)で表される芳香族ジアミンと反応させることによって得られる。

50

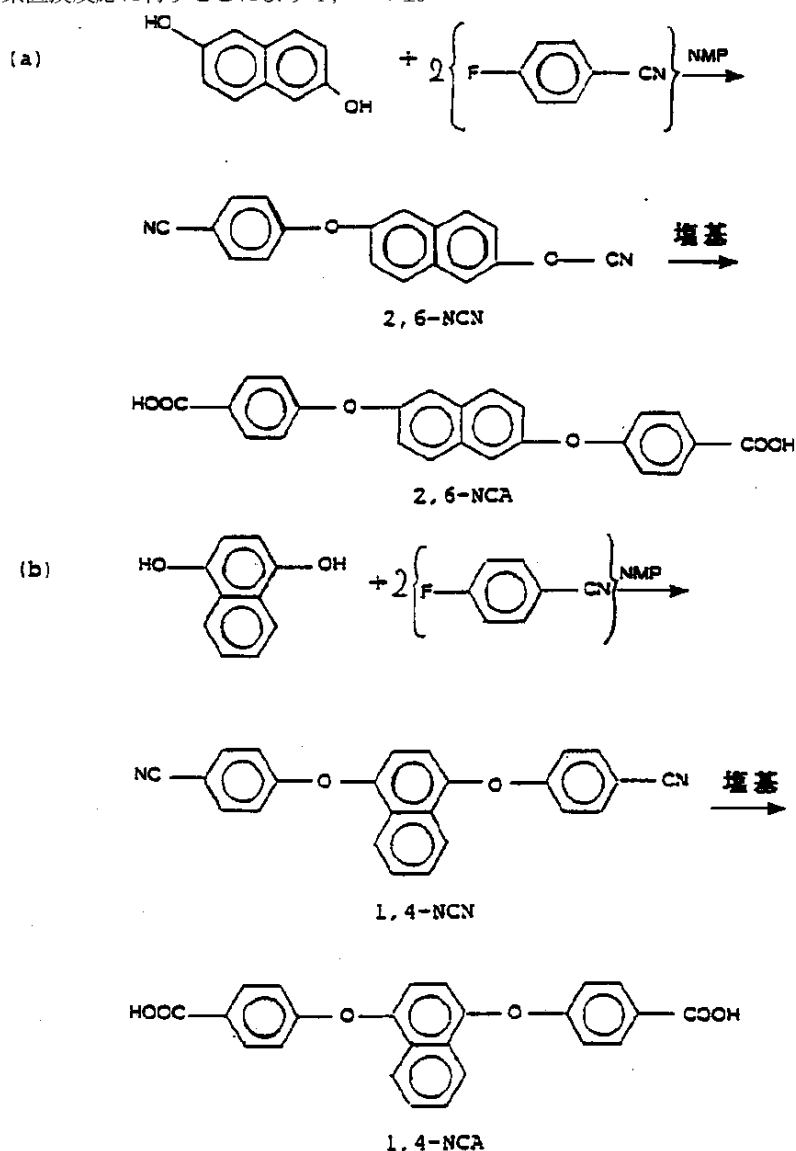
【0019】このうち上式(II)で表されるナフチルエーテル鎖含有カルボン酸は、ナフタレンジオール(例えば1,4-ナフチレンジオールや2,6-ナフチレンジオール等)とp-ハロベンゾニトリル(例えば、p-フルオロベンゾニトリルやp-クロロベンゾニトリル等)を反応させることによりニトリル化合物を得た後、加水分解することにより得られる。

【0020】以下に、1,4-ナフチレンジオールまたは2,6-ナフチレンジオールとp-フルオロベンゾニトリルを求核的フッ素置換反応に付すことにより4, *10

*4'-(1,4-ナフチレン)ジオキシジフェニルジシアンまたは4,4'-(2,6-ナフチレン)ジオキシジフェニルジシアンを得た後、加水分解することにより所望の4,4'-(1,4-ナフチレン)ジオキシジ安息香酸(1,4-NCA)または4,4'-(2,6-ナフチレン)ジオキシジ安息香酸(2,6-NCA)を得る工程を示す。

【0021】

【化10】



【0022】また、カルボン酸誘導体としては、カルボン酸ハライド(カルボン酸のハロゲン化物)、カルボン酸アルキルエステル、カルボン酸アリールエステル、カルボン酸アラルキルエステル、カルボン酸アミドまたはカルボン酸の非対称酸無水物であることが好ましく、より好ましいのは、カルボン酸ハライドまたはカルボン酸アルキルエステルである。尚、ハロゲンとしては塩素、

フッ素、ヨウ素、臭素が挙げられる。また、アルキルとしては炭素数1~6の低級アルキルが好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二級ブチル、第三級ブチル、ペンチル、第三級ペンチル、ヘキシルなどが挙げられる。アリールとしては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。

50 【0023】このカルボン酸誘導体は、上記の様にし

得られたカルボン酸を、更にそのカルボキシ基における誘導体に導くことにより得ることができる。尚、カルボキシ基における誘導体に導く方法としては、エステル化反応、ハロゲン化反応等が挙げられ、所望のカルボン酸誘導体が得られる様、適宜選択すれば良い。

【0024】また、上記(III)で示される芳香族ジアミン類としては、式中に前記(a)～(n)の芳香族残基を含むものが挙げられ、対応する芳香族ジアミン類の名称は下記の通りである。

- (IIIa) p-フェニレンジアミン
 - (IIIb) m-フェニレンジアミン
 - (IIIc) ベンジジン
 - (IIId) 4, 4'-オキシジアニリン
 - (IIIe) 3, 4'-オキシジアニリン
 - (IIIf) 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン
 - (IIIg) 1, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン
 - (IIIh) α , α -ビス(p-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン
 - (IIIi) 4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル
 - (IIIj) 2, 2'-ビス[p-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン
 - (IIIk) 1, 1'-ビス[p-(p-アミノフェノキシ)フェニル]-1-フェニルエタン
 - (IIIl) 2, 2'-ビス[p-(p-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン
 - (IIIm) ビス[p-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン
 - (IIIn) α , α -ビス[p-(p-アミノフェノキシ)]-1, 4-ジイソプロピルベンゼン
- 【0025】このうち(IIIa)及び(IIIb)の芳香族ジアミン類は、使用前に蒸留し精製しなければならないのに対し、(IIIc), (IIId), (IIIe), (IIIf)及び*

IRスペクトル(KBr): 2228 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

1108 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

計算値: C (79.54%), H (3.89%), N (7.73%)

実測値: C (79.26%), H (4.08%), N (7.61%)

【0028】次いで、この様にして得られた1, 4-NCNを水酸化カリウム溶液で加水分解し、アンモニアが生成しなくなるまで反応させた後、冷却してから、塩酸を加えてpHを3付近に調整した。得られた1, 4-NCAの白色沈殿物を濾過して集め、減圧乾燥した(収率100%)。分析結果は以下の通りである。

融点: $354\sim 355^\circ\text{C}$

IRスペクトル(KBr): 1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)

【0029】製造例2: 4, 4'-(2, 6-ナフチレ※

IRスペクトル(KBr): 2228 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

1108 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)

* (IIIg)の芳香族ジアミン類は購入したままの状態で使用することができる。一方、(IIIh), (IIIi), (IIIj), (IIIk), (IIIl), (IIIm)及び(IIIn)の芳香族ジアミン類は、炭酸カリウムの存在下に、対応するビスフェノール及びp-クロロニトロベンゼンと反応させ、芳香族求核性基を置換することによってジニトロ化合物を得た後、還元剤としてヒドラジン及び触媒としてパラジウムの存在下に還元反応を行うことによって製造することができる(K. Suematsu, Micromolecules, 18, 2083 (1985))。

【0026】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0027】

【実施例】

製造例1: 4, 4'-(1, 4-ナフチレン)ジオキシジ安息香酸

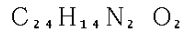
(1, 4-NCA)の製造方法

窒素挿入孔、Dean-Starkトラップ、及びコンデンサーを備えた三ツ首フラスコ中に、1, 4-ナフタレンジオール16.02g(100ミリモル)、トルエン100mL、NMP200mL及び K_2O 27.64g(200ミリモル)を順次加えた後、窒素雰囲気下で加熱し、 140°C で6時間攪拌することにより脱水反応を行った。トルエンを除去した後、冷却してからp-フルオロベンゾニトリル24.22g(200ミリモル)を加え、 170°C で10時間反応させてから、反応混液を冷却し、冷却水(3L)中に注いだ。得られた生成物を濾過してアセトニトリルから再結晶すると白色針状結晶の4, 4'-(1, 4-ナフチレン)ジオキシジフェニルジシアン(1, 4-NCN)(mp: $197\sim 198^\circ\text{C}$)が得られた。分析結果は以下の通りである。

40※) ジオキシジ安息香酸

(2, 6-NCA)の製造方法

三ツ首フラスコ中に、2, 6-ナフタレンジオール16.02g(100ミリモル)を加えたこと以外は実施例1と同様にして白色針状結晶の4, 4'-(2, 6-ナフチレン)ジオキシジフェニルジシアン(2, 6-NCN)(mp: 252.2°C)を得た。分析結果は以下の通りである。



計算値：C (79.54%), H (3.89%), N (7.73%)

実測値：C (79.26%), H (4.08%), N (7.61%)

【0030】次いで、この様にして得られた2,6-N CNを実施例1と同様に処理して2,6-NCAの白色沈殿物を濾過して集め、減圧乾燥した(収率100%)。分析結果は以下の通りである。

融点：352.3℃

IRスペクトル(KBr)：1680 cm⁻¹ (C=O)

【0031】製造例3

製造例1で得られた1,4-NCAを用い、常法により塩化チオニルと反応させることにより、その酸クロリドを製造した(融点：167~168℃)。

【0032】製造例4

製造例2で得られた2,6-NCAを用い、常法により塩化チオニルと反応させることにより、その酸クロリドを製造した(融点：185~186℃)。

【0033】実施例1：全芳香族系ポリアミド(5d)の製造

4,4'-オキシジアニリン(IIIId) 0.25g (1.25ミリモル), 製造例1で得られた1,4-NCAを0.50g (1.25ミリモル), 塩化カルシウム0.5g, NMP 5mL, ピリジン 1mL, 及びホスホン酸トリフェニル 0.9mLの混液を100℃で3時間加熱した後、メタノール(300mL)中に滴下し、得られたポリマー溶液を濾過して集めてから100℃で減圧乾固した。この様にして得られた全芳香族系ポリアミド(5d)の固有粘度(η)は、2.22 dL/g (30℃, 5wt%のLiClを含有する0.5g/dLのDM*

*MAc中で測定)であり、Tgは、240℃(窒素雰囲気下、20℃/minの加熱速度にて、DSCの第二次加熱曲線に基づいて作製)であった(表1に示す)。その他の特性を表2に示す。

【0034】

【表1】

No.	η (dL/g)	Tg (℃)
5a	1.40	—
5b	1.34	204
5c	1.68	—
5d	2.22	240
5e	1.42	233
5f	1.40	220
5g	1.52	220
5h	1.28	145
5i	1.30	213
5j	1.86	213
5k	1.32	227
5l	1.58	216
5m	1.27	220
5n	1.70	213

【0035】

【表2】

No.	溶解性 a)						引張特性 b)		
	溶媒						引張強度 (MPa)	破壊伸度 (%)	引張モジュール (GPa)
	NMP	DMAc	DMF	DMSO	m-クレゾール	THF			
5a	—	—	—	—	—	—	— c)	—	—
5b	+	+	+	+	+	—	84	10	1.91
5c	—	—	—	—	—	—	— c)	—	—
5d	+	+	+	+	+	—	— c)	—	—
5e	+	+	+	+	+	—	82	8	1.72
5f	+	+	+	+	+	—	64	8	1.38
5g	+	±	—	—	—	—	0.86	8	1.90
5h	+	+	±	s	+	s	83	9	1.61
5i	+	+	—	—	—	—	73	7	1.64
5j	+	+	±	±	+	s	104	9	2.14
5k	+	+	s	s	+	+h	70	7	1.64
5l	+	+	+	+	+	+	71	8	1.52
5m	+	+	s	s	+	+	74	8	1.66
5n	+	+	+h	+h	+	s	65	6	1.54

a) +: 可溶, +h: 加熱時可溶, ±: 一部分溶解, s: 膨張, —: 不溶

b) 各ポリマーのDMAc溶液をゆっくり蒸発させることによりフィルムを成形した

c) 測定できず

【0036】実施例2~14：全芳香族系ポリアミド類(5a~5c及び5e~5n)の製造

芳香族ジアミン類として上記IIIa~IIIc及びIIIe~IIIInを使用したこと以外は実施例1と同様にして全芳香族系

ポリアミド類(5a~5c及び5e~5n)を製造した。得られたポリマー類の固有粘度(η)及びTgを表1に、溶解性及び引張特性を表2に併記する。

【0037】実施例15：全芳香族系ポリアミド(4d)の製造

実施例1において、1,4-NCAの代わりに製造例2で得られた2,6-NCA0.50g(1.25ミリモル)

*ル)を使用し、表3に記載の反応条件により全芳香族系ポリアミド(4d)を得た。このポリアミドの固有粘度(η)を表3に併記すると共に、Tg、Tm及び引張特性を表4に示す。

【0038】

【表3】

No.	反 応 条 件 ^{a)}			η (dL/g) ^{a)}	
	NMP (mL)	ビリジン (mL)	CaCl ₂ (g)	in DMAc -5%LiCl	inH ₂ SO ₄ ^{f)}
4a	10	2.5	0.6	1.43	1.34
4b	5	1.3	0.6	0.31	1.27
4c	10+5 ^{b)} +c)	2.5	0.9	- ^{a)}	0.64
4d	4+4 ^{c)}	1.0	0.5	2.19	1.80
4e	4	1.0	0.5	1.50	0.73
4f	4+2 ^{c)}	1.0	0.5	1.47	1.22
4g	5+2 ^{c)}	1.3	0.6	1.56	1.43
4h	5	1.3	0.6	1.30	0.07
4i	5+15 ^{b)} +c)	1.3	0.6	- ^{a)}	1.34
4j	5	1.3	0.6	1.64	0.06
4k	5+2 ^{c)}	1.3	0.6	1.39	0.10
4l	5+4 ^{c)}	1.3	0.6	1.72	1.71
4m	5+2 ^{c)}	1.3	0.6	1.39	1.53
4n	5+4 ^{c)}	1.3	0.6	1.71	0.06

a) モノマー：1.25mL, TPP：0.9mL (2.5mmol),

反応温度：100℃, 反応時間：3時間

b) 反応中にポリマーが沈殿してしまい、NMPを加えても溶けなかった。

c) 最初に使用したNMPの量及び反応物が粘稠で攪拌できなかったときに追加したNMPの量を記載

d) 30℃、0.5g/dLの濃度で測定。

e) 不溶

f) 固形物が室温で完全に溶解した時点で直ちに測定。

g) 表に記載のCaCl₂に加えて追加したLiClの量

【0039】

※ ※【表4】

No.	全芳香族系ポリアミド ^{a)} の引張特性			DSCのデータ	
	引張強度 (MPa)	破壊伸度 (%)	引張モジュール (GPa)	Tg ^{b)} (℃)	Tm ^{c)} (℃)
4a	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	222	465
4b	91	6	2.23	218	364
4c	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	295	- ^{f)}
4d	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	230	430
4e	88	9	2.30	195	267
4f	90	28	2.16	247	420
4g	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	222	423
4h	80	8	2.12	205	- ^{f)}
4i	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	265	438
4j	74	11	1.03	216	- ^{f)}
4k	74	17	1.35	208	- ^{f)}
4l	70	21	1.75	203	- ^{f)}
4m	72	16	1.78	235	- ^{f)}
4n	82	10	1.93	197	- ^{f)}

a) 各ポリマーのDMAc溶液をゆっくり蒸発させることによりフィルムを成形した。

b) 窒素雰囲気下、20℃/minで加熱したときの中間温度

c) DSC中で加熱したとき、480℃以下で最初に見られた激しい吸熱反応の温度

d) 測定できず

e) 引張試験を実施できる様なフィルムを成形することができず

f) Tmは現れず

【0040】実施例16~29：全芳香族系ポリアミド類(4a~4c及び4e~4n)の製造

芳香族ジアミン類としてIIIa~IIIc及びIIIe~IIIInを使用したこと以外は実施例15と同様にして全芳香族系ポリアミド類(4a~4c及び4e~4n)を製造した。得られたポリアミド類の固有粘度(η)を表3に、Tg、Tm及び引張特性を表4に併記する。

【0041】表1~4の結果から明らかな様に、本発明のカルボン酸を用いて製造された全芳香族系ポリアミド類は、固有粘度(DMAc-10wt%LiCl)：概ね1.27~2.22dL/gであり、且つ分子量も十分大きい為、強靱で可撓性のフィルム類を容易に成形することができる。更に上記ポリアミド類は、DMAc、NMP、m-クレゾール等の極性溶媒は勿論のこと、ビ

リジン等といった極性の弱い溶媒に対しても高い溶解度を示す他、そのガラス転移温度（T_g）は、（原料となるジアミン成分の構造により変化し、ポリマー骨格の剛直性およびシンメトリーが減少するにつれ減少するが）概ね195～240℃であった。これらのポリアミド類は空气中及び窒素雰囲気下のいずれにおいても、400℃までは安定であり、10重量%のロスが生じる温度

は、TG曲線上では480℃以上であった。
【0042】
【発明の効果】本発明は上記の様に構成されているので、種々の有機溶媒に対して優れた溶解性を示すと共に良好な耐熱性も備えた全芳香族系ポリアミドが得られる。