

(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10-109956

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 7 C 65/24
51/08
255/54

識別記号

F I

C 0 7 C 65/24
51/08
255/54

審査請求 有 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-251936

(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

台灣新竹市光華二街81巷10弄69号8樓

(72)発明者 蕭 勝輝

台灣台北市延壽街330巷17弄18-1号6樓

(72)発明者 楊 正昌

台灣台北市內湖區大湖街160号5樓

(74)代理人 弁理士 小谷 悅司 (外2名)

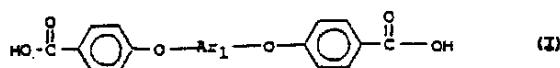
(54)【発明の名称】 ナフチルーエーテル鎖を含有するカルボン酸またはその誘導体、及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 一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類を製造することのできる新規なカルボン酸またはそのカルボキシ基における誘導体を提供する。

【解決手段】 下式(I)

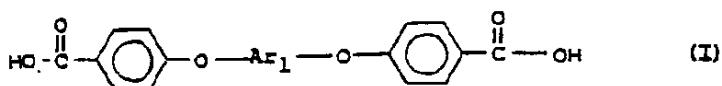
【化1】



[式中、Ar₁はナフチレンを示す]で表されるナフチルー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誘導体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式(Ⅰ)



[式中、 A_{r_1} はナフチレンを示す] で表されるナフチルー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誘導体。

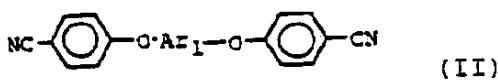
【請求項2】 前記カルボン酸の誘導体が、カルボン酸ハライド、カルボン酸アルキルエステル、カルボン酸アリールエステル、カルボン酸アラルキルエステル、カルボン酸アミドまたはカルボン酸の非対称酸無水物である請求項1に記載のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸誘導体。

【請求項3】 前記ナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸が、4, 4'-(1, 4-ナフチレン)ジオキシジ安息香酸である請求項1に記載のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸。

【請求項4】 前記ナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸が、4, 4'-(2, 6-ナフチレン)ジオキシジ安息香酸である請求項1に記載のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸。

【請求項5】 下式(II)で表されるナフチルーエーテル鎖含有ニトリル化合物。

【化2】



[式中、 A_{r_1} は前と同じ意味]

【請求項6】 前記化合物が、4, 4'-(1, 4-ナフチレン)ジオキシジフェニルジシアノである請求項5に記載のナフチルーエーテル鎖含有ニトリル化合物。

【請求項7】 前記化合物が、4, 4'-(2, 6-ナフチレン)ジオキシジフェニルジシアノである請求項5に記載のナフチルーエーテル鎖含有ニトリル化合物。

【請求項8】 請求項1に記載のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸を製造する方法であって、

10

* 【化1】
ナフタレンジオールとp-ハロベンゾニトリルを反応させることにより請求項5に記載の化合物を得た後、加水分解することを特徴とするナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸の製造方法。

【請求項9】 請求項1に記載のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸の誘導体を製造する方法であって、請求項8に記載の方法により請求項1に記載のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸を得た後、更にそのカルボキシ基における誘導体に導くことを特徴とするナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

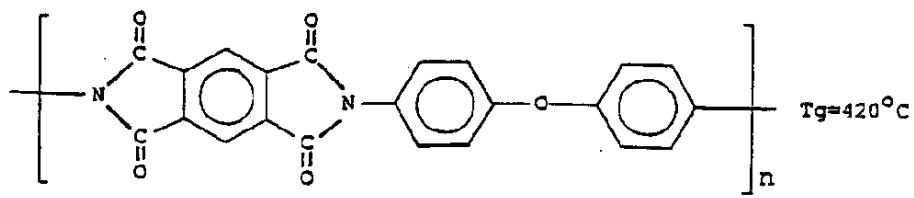
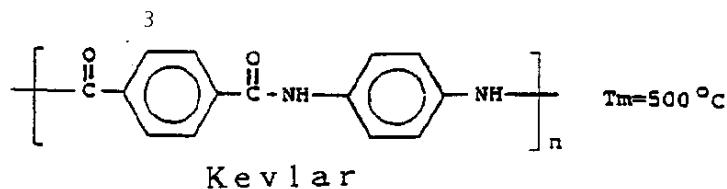
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なニトリル化合物およびカルボン酸またはそのカルボキシ基における誘導体（これらは、いずれもナフチルーエーテル鎖を含有する）、並びにこれらの製造方法に関するものである。これらの化合物または誘導体は、種々の有機溶媒に対する溶解性に優れると共に良好な耐熱性を備えた全芳香族系ポリアミドを製造するのに有用である。

【0002】

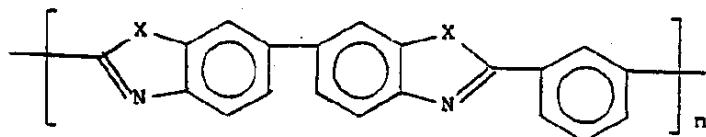
【従来の技術】全芳香族系ポリアミドの代表例であるアラミド類は、物理的性質および化学的性質の両方に優れており、しかも耐熱性も良好である反面、一般的に剛直性であり、融点（以下、 T_m と略記する場合がある）やガラス転移温度（以下、 T_g と略記する場合がある）が高く且つ有機溶媒にあまり溶けない為、フィルムや繊維等の製品に加工し難いという問題がある。例えば、下記構造式を有するポリアミド類やポリイミド類は T_g や T_m が高いので、フィルムや繊維等に容易に加工することができない。

【0003】

【化3】



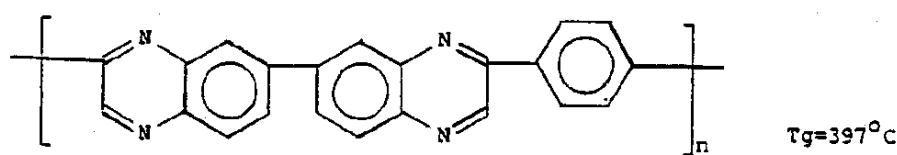
Kapton



X : O (ポリベンゾキサゾール) $T_g = 370^\circ\text{C}$

X : S (ポリベンゾチアゾール) $T_g = 370^\circ\text{C}$

X : NH (ポリベンズイミダゾール) $T_g = 425^\circ\text{C}$

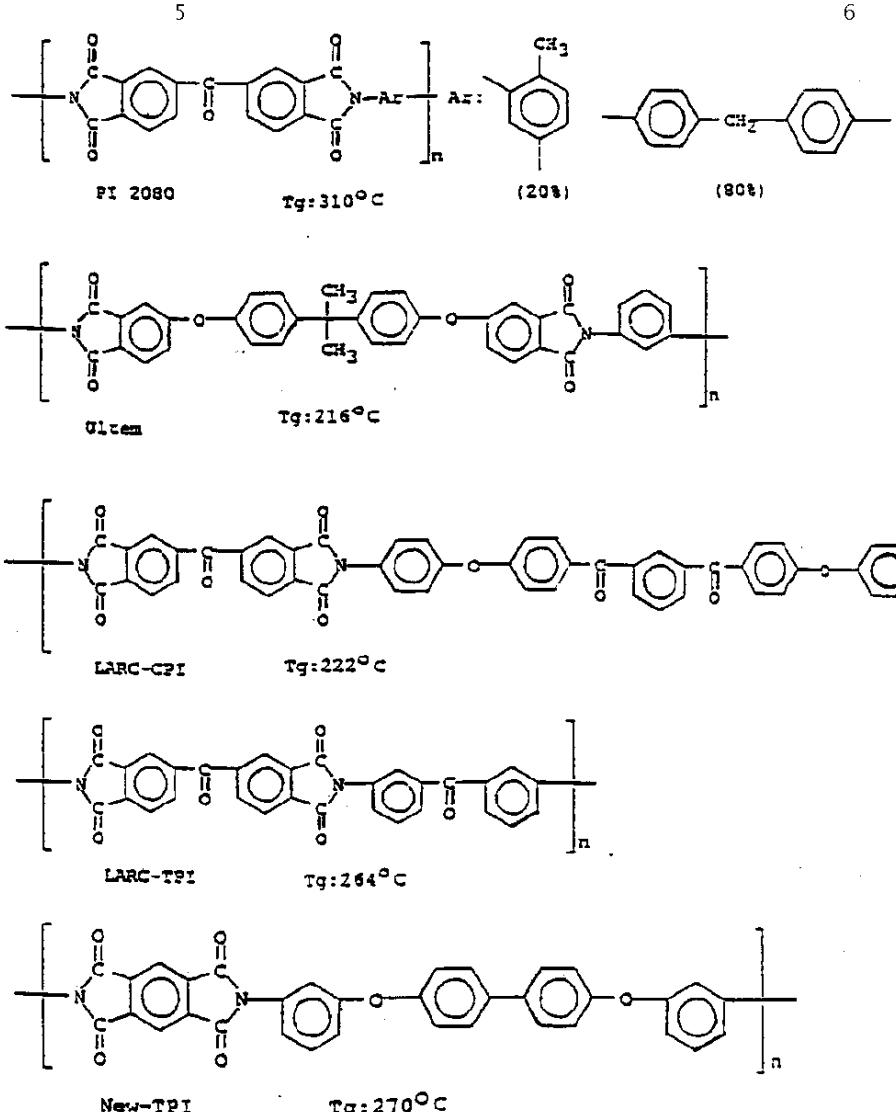


ポリキノキサリン

【0004】そこで、溶融するのに適したポリイミド類 【0005】

として、下記構造式を有する線形ポリイミド類が開発さ 30 【化4】

れている。



【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＊40

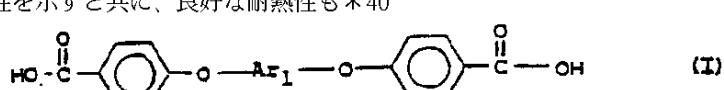
* 備えた全芳香族系ポリアミド類を製造することのできる新規な化合物を提供することにある。

【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ナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸は、下式（I）

【0009】

【化5】

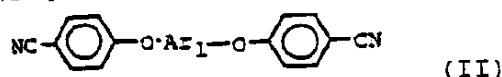


【0010】[式中、 Ar_1 はナフチレンを示す]で表されるものであり、そのカルボキシ基における誘導体も本発明の範囲内に包含される。このカルボン酸の誘導体としては、カルボン酸ハライド、カルボン酸アルキルエステル、カルボン酸アリールエステル、カルボン酸アラルキルエステル、カルボン酸アミドまたはカルボン酸の非対称酸無水物であることが好ましく、より好ましくは

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。上記ナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸が、4, 4' - (1, 4-ナフチレン) ジオキシジ安息香酸または4, 4' - (2, 6-ナフチレン) ジオキシジ安息香酸であるものは本発明の好ましい実施態様である。また、上記課題を解決することのできた本発明のナフチルーエーテル鎖含有ニトリル化合物は、下式（II）

【0011】

【化6】



【0012】 [式中、 Ar_1 は前と同じ意味] で表されるものである。このナフチルーエーテル鎖含有ニトリル化合物が、4, 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であるものは本発明の好ましい実施態様である。

【0013】 更に、本発明のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸の製造方法は、ナフタレンジオールとp-ハロベンゾニトリルを反応させることにより上記ニトリル化合物を得た後、加水分解するところに要旨を有するものである。また、本発明のカルボン酸誘導体の製造方法は、上記方法により得られたナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸を、更にそのカルボキシ基における誘導体に導くところに要旨を有するものである。

【0014】

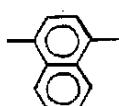
20

【発明の実施の形態】 まず、本発明のナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸の製造方法は、ナフタレンジオールとp-ハロベンゾニトリルを反応させることにより上記ニトリル化合物を得た後、加水分解するところに要旨を有するものである。また、本発明のカルボン酸誘導体の製造方法は、上記方法により得られたナフチルーエーテル鎖含有カルボン酸を、更にそのカルボキシ基における誘導体に導くところに要旨を有するものである。

* ル鎖含有カルボン酸について説明する。上述した様に、本発明のカルボン酸は上式 (I) で表されるものであり、式中、 Ar_1 は、例えば

【0015】

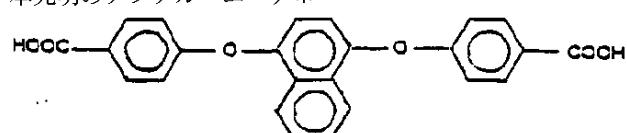
【化7】



【0016】 で表される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る。上記カルボン酸として好ましいのは、下式

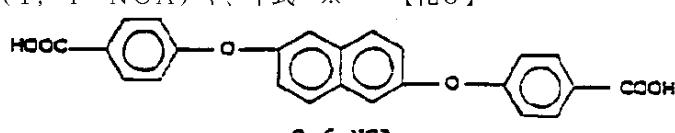
【0017】

【化8】



1,4-NCA

【0018】 で表される4, 4' - (1, 4-ナフチレン) ジオキシジ安息香酸 (1, 4-NCA) や、下式 * 【化9】



2,6-NCA

【0020】 で表される4, 4' - (2, 6-ナフチレン) ジオキシジ安息香酸 (2, 6-NCA) である。

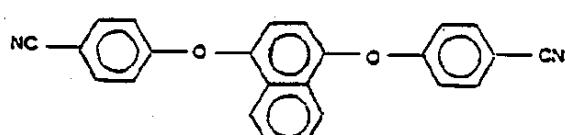
【0021】 また、上記カルボン酸のカルボキシ基における誘導体（以下、カルボン酸誘導体と略記する場合がある）としては、カルボン酸ハライド（カルボン酸のハロゲン化物）、カルボン酸アルキルエステル、カルボン酸アリールエステル、カルボン酸アラルキルエステル、カルボン酸アミドまたはカルボン酸の非対称酸無水物であることが好ましく、より好ましいのは、カルボン酸ハライドまたはカルボン酸アルキルエステルである。尚、ハロゲンとしては塩素、フッ素、ヨウ素、臭素が挙げられる。また、アルキルとしては炭素数1~6の低級アルキルが好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二級ブチル、第三級ブチル、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。

げられる。

【0022】 次に、本発明のナフチルーエーテル鎖含有ニトリル化合物について説明する。本発明のニトリル化合物は、上述した本発明のカルボン酸またはその誘導体を製造する為の原料となるものであり、上式 (II) で表される。上記ニトリル化合物として好ましいのは、下式

【0023】

【化10】



1,4-NCN

【0024】 で表される4, 4' - (1, 4-ナフチレン)

40

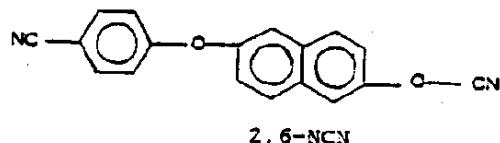
50

ン) ジオキシジフェニルジシアノ (1, 4-NCN)

や、下式

【0025】

【化11】



【0026】で表される4, 4'-(2, 6-ナフチレン)ジオキシジフェニルジシアノ (2, 6-NCN) である。

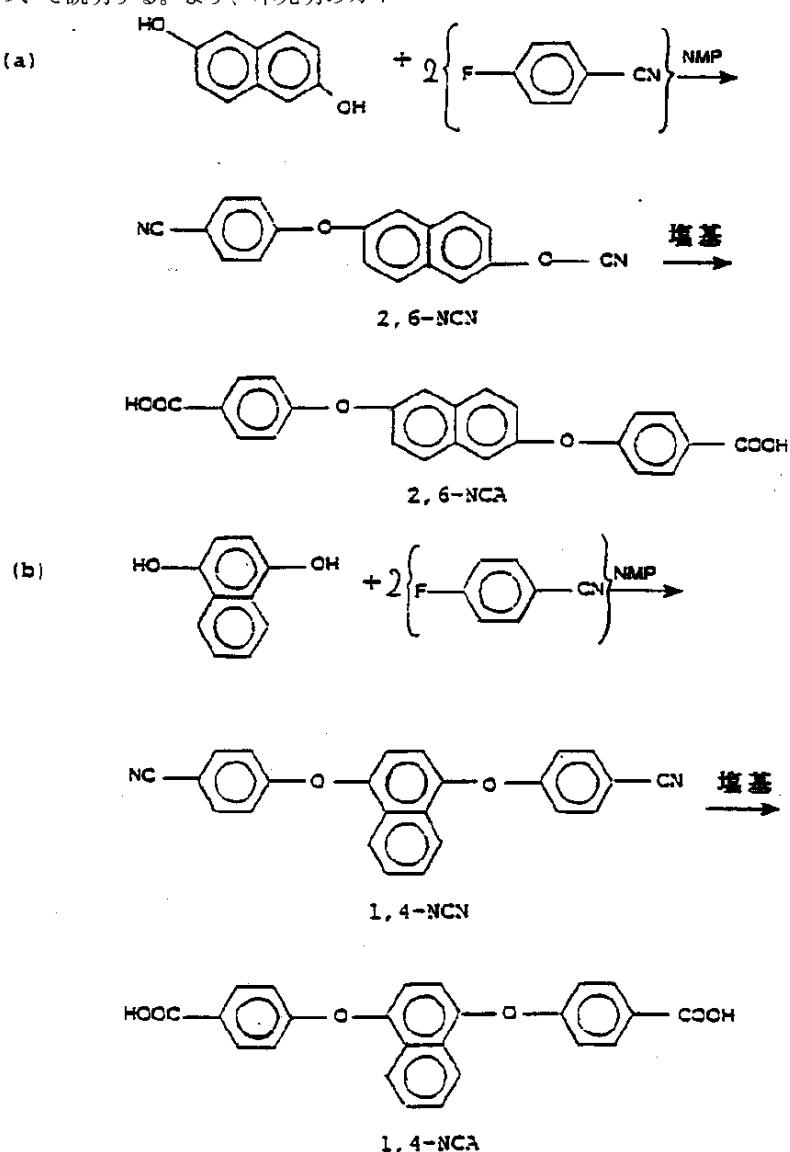
【0027】次に、本発明のカルボン酸またはその誘導体を製造する方法について説明する。まず、本発明のカ*

*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本発明の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。

【0028】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1, 4-NCNまたは2, 6-NCNを得た後、加水分解することにより所望の1, 4-NCAまたは2, 6-NCAを得る工程を示す。

【0029】

【化12】

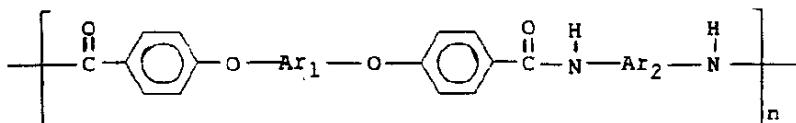


【0030】また、本発明のカルボン酸誘導体は、上記の様にして得られた本発明のカルボン酸を、更にそのカ

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可能である。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。

【0031】この様にして得られた本発明のカルボン酸またはその誘導体を、式(III)： H_2N-Ar_2-N*

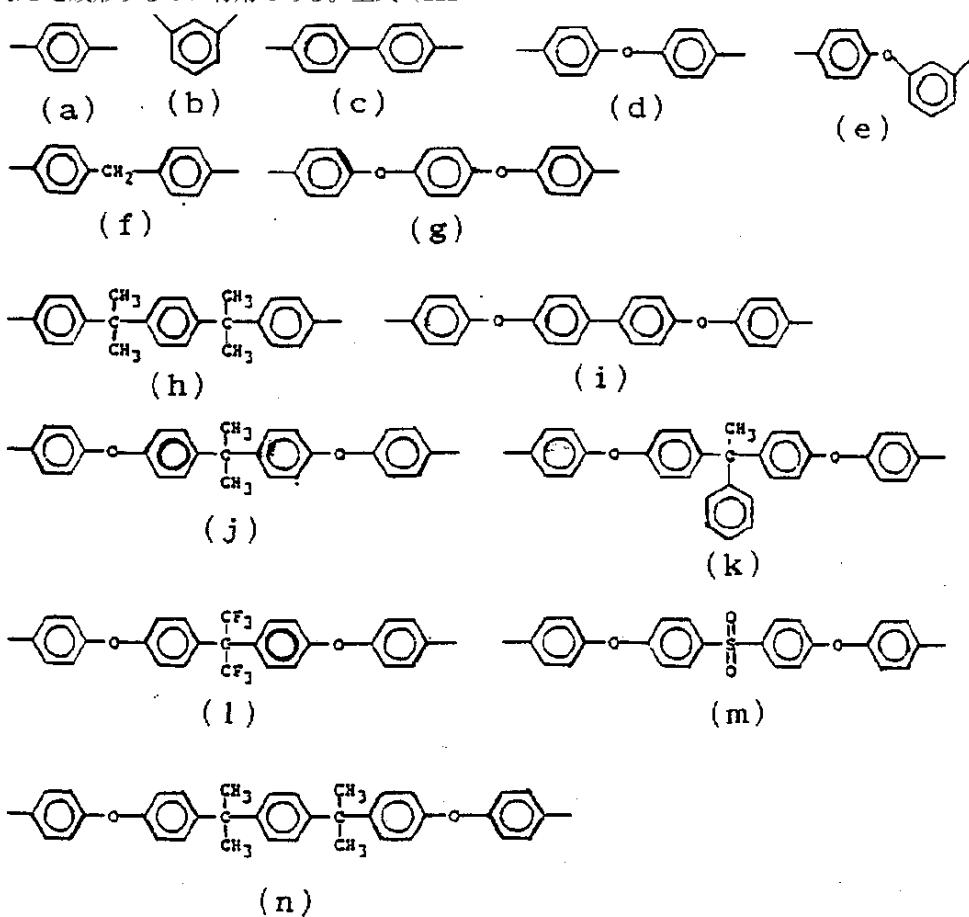


【0033】[式中、 Ar_1 及び Ar_2 は前と同じ意味]で表される新規な全芳香族系ポリアミド類が得られる。このポリアミド類は、種々の有機溶媒に対して優れた溶解性を示すと共に良好な耐熱性も備えており、フィルムや繊維などを成形するのに有用である。上式(III)※

10※) 中の芳香族残基としては、例えば下記(a)～(n)に示すものが挙げられる。

【0034】

【化14】



【0035】上記芳香族残基に対応する芳香族ジアミン類(III)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

(IIIf) 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

(IIIf) 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

(III_m) ビス [p - (p - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン

(III_n) 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

【0036】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 (IIIf) 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、(IIIf), (IIIf), (IIIf), (IIIf), (IIIf) 及び (IIIf) 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バ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))。

【0037】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*

10 *全て本発明の技術範囲に包含される。

【0038】

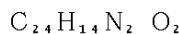
【実施例】

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 16.02 g (100ミリモル)、トルエン 100 mL、NMP 200 mL 及び K₂O₂ 27.64 g (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 24.22 g (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 (3 L) 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 ~ 198°C) が得られた。分析結果は以下の通りである。

IRスペクトル (KBr) : 2228 cm⁻¹ (C≡N)

1108 cm⁻¹, 1236 cm⁻¹ (C-O-C)



計算値: C (79.54%), H (3.89%), N (7.73%)

実測値: C (79.26%), H (4.08%), N (7.61%)

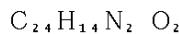
【0039】次いで、この様にして得られた 1, 4 - NCA を水酸化カリウム溶液で加水分解し、アンモニアが生成しなくなるまで反応させた後、冷却してから、塩酸を加えて pH を 3 付近に調整した。得られた 1, 4 - NCA の白色沈殿物を濾過して集め、減圧乾燥した (収率 100%)。分析結果は以下の通りである。

融点: 354 ~ 355°C

IRスペクトル (KBr) : 1680 cm⁻¹ (C=O) *

IRスペクトル (KBr) : 2228 cm⁻¹ (C≡N)

1108 cm⁻¹, 1236 cm⁻¹ (C-O-C)



計算値: C (79.54%), H (3.89%), N (7.73%)

実測値: C (79.26%), H (4.08%), N (7.61%)

【0041】次いで、この様にして得られた 2, 6 - NCA 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°C

IRスペクトル (KBr) : 1680 cm⁻¹ (C=O)

【0042】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°C)。

【0043】製造例4

製造例 2 で得られた 2, 6 - NCA を用い、常法により

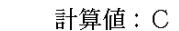
【0040】製造例2：4, 4'-(2, 6-ナフチレン)ジオキシジ安息香酸(2, 6-NCA)の製造方法

三ツ首フラスコ中に、2, 6-ナフタレンジオール 16.02 g (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。

30

IRスペクトル (KBr) : 2228 cm⁻¹ (C≡N)

1108 cm⁻¹, 1236 cm⁻¹ (C-O-C)



計算値: C (79.54%), H (3.89%), N (7.73%)

実測値: C (79.26%), H (4.08%), N (7.61%)

40 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°C)。

【0044】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 (IIId) 0.25 g (1.25ミリモル)、製造例 1 で得られた 1, 4 - NCA を 0.50 g (1.25ミリモル)、塩化カルシウム 0.5 g、NMP 5 mL、ピリジン 1 mL、及びホスホン酸トリフェニル 0.9 mL の混液を 100°C で 3 時間加熱した後、メタノール (300 mL) 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°C 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

50

(5 d) の固有粘度 (η) は、2.22 dL/g (30 °C、5 wt %の LiCl を含有する 0.5 g/dL の DMAc 中で測定) であり、Tg は、240 °C (窒素雰囲気下、20 °C/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。

【0045】

【表 1】

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

10

20

*

* 【0046】

【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			
5 a	—	—	—	—	—	—	— c)	—	—
5 b	+	+	+	+	+	—	84	10	1.91
5 c	—	—	—	—	—	—	— c)	—	—
5 d	+	+	+	+	+	—	— c)	—	—
5 e	+	+	+	+	+	—	82	8	1.72
5 f	+	+	+	+	+	—	64	8	1.38
5 g	+	±	—	—	—	—	0.86	8	1.90
5 h	+	+	±	s	+	s	83	9	1.61
5 i	+	+	—	—	—	—	73	7	1.64
5 j	+	+	±	±	+	s	104	9	2.14
5 k	+	+	s	s	+	+ h	70	7	1.64
5 l	+	+	+	+	+	+	71	8	1.52
5 m	+	+	s	s	+	+	74	8	1.66
5 n	+	+	+ h	+ h	+	s	65	6	1.54

a) + : 可溶, + h : 加熱時可溶, ± :一部溶解, 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

【0047】実施例 2～14：全芳香族系ポリアミド類
(5 a～5 c 及び 5 e～5 n) の製造

芳香族ジアミン類として上記 IIIa～IIIc 及び IIId～IIIn 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 (5 a～5 c 及び 5 e～5 n) 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

3 に、溶解性及び引張特性を表 4 に併記する。

【0048】実施例 15：全芳香族系ポリアミド (4 d) 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-NCA 0.50 g (1.25 ミリモル) を使用し、表 5 に記載の反応条件により全芳香族系

ポリアミド(4 d)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。

*

*【0049】

【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	in Hz SO ₄ ^{b)}	
4 a	1.0	2.5	0.6	[+LiCl(0.6g)] ^{c)}	1.43	1.34
4 b	5	1.3	0.6	0.31	1.27	
4 c	1.0 + 5 ^{b)} + c)	2.5	0.9	- ^{e)}	0.64	
4 d	4 + 4 ^{c)}	1.0	0.55	2.19	1.80	
4 e	4	1.0	0.55	1.50	0.73	
4 f	4 + 2 ^{c)}	1.0	0.55	1.47	1.22	
4 g	5 + 2 ^{c)}	1.3	0.6	1.56	1.43	
4 h	5	1.3	0.6	1.30	0.07	
4 i	5 + 1.5 ^{b)} + c)	1.3	0.6	[+LiCl(0.5g)] ^{c)}	1.34	
4 j	5	1.3	0.6	1.64	0.06	
4 k	5 + 2 ^{c)}	1.3	0.6	1.39	0.10	
4 l	5 + 4 ^{c)}	1.3	0.6	1.72	1.71	
4 m	5 + 2 ^{c)}	1.3	0.6	1.39	1.53	
4 n	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°C, 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°C, 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

【0050】

※※【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)} (°C)	Tm ^{c)} (°C)
4 a	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	222	465
4 b	9.1	6	2.23	218	364
4 c	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	295	- ^{f)}
4 d	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	230	430
4 e	8.8	9	2.30	195	267
4 f	9.0	28	2.16	247	420
4 g	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	222	423
4 h	8.0	8	2.12	205	- ^{f)}
4 i	- ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}	265	438
4 j	7.4	11	1.03	216	- ^{f)}
4 k	7.4	17	1.35	208	- ^{f)}
4 l	7.0	21	1.75	203	- ^{f)}
4 m	7.2	16	1.78	235	- ^{f)}
4 n	8.2	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°C/minで加熱したときの中間温度。

c) DSC中で加熱したとき、480°C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

【0051】実施例16～29：全芳香族系ポリアミド類(4 a～4 c及び4 e～4 n)の製造

芳香族ジアミン類としてIIIa～IIIc及びIIId～IIIn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(4 a～4 c及び4 e～4 n)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。

【0052】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、強靭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(Tg)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°Cであった。これらのポリアミド類は空気中及び窒素雰囲気下のいずれにおいても、400°C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°C以上であった。

【0053】

【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類を製造する為の原料として有用である。