

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6022263号
(P6022263)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 73/22 (2006.01)

C O 8 G 73/22

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2012-192514 (P2012-192514)
 (22) 出願日 平成24年8月31日(2012.8.31)
 (65) 公開番号 特開2013-64130 (P2013-64130A)
 (43) 公開日 平成25年4月11日(2013.4.11)
 審査請求日 平成27年7月23日(2015.7.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-190080 (P2011-190080)
 (32) 優先日 平成23年8月31日(2011.8.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000221797
 東邦化学工業株式会社
 東京都中央区明石町6番4号
 (72) 発明者 沓澤 直也
 神奈川県横須賀市浦郷町5-2931
 東邦化学工業株式会社内
 審査官 中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

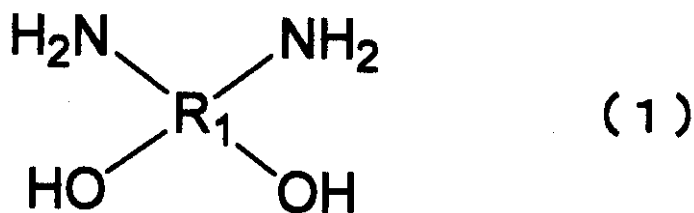
【請求項1】

非プロトン性極性溶媒中でポリベンゾオキサゾール前駆体を合成し、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液に水と、水に対する溶解度が30 g / 100 ml以下であり、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤から選ばれる非水溶性溶媒とを加えて混合、静置した後、水層を分離することによってポリベンゾオキサゾール前駆体中に残留する不純物の含有量を低減することを特徴とする、ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法。

【請求項2】

前記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、下記一般式(1)で表されるビス(o-アミノフェノール)と、下記一般式(2)で表されるジカルボン酸ジハロゲン化物を必須成分として反応させたものである、請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法。

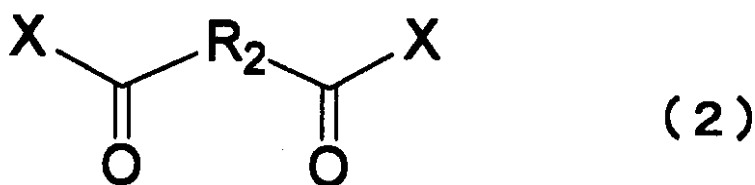
【化 1】



10

但し、 R_1 は 4 価の芳香族基を表す。

【化 2】



20

但し R_2 は 2 価の芳香族基、脂肪族基、または 2 価の連結基、 X はハロゲン原子を表す。

【請求項 3】

非プロトン性極性溶媒が N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) である請求項 1 又は 2 に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法。

【請求項 4】

30

非水溶性溶媒が 水に対する溶解度が $30 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ 以下であるケトン系溶剤である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法により精製されたポリベンゾオキサゾール前駆体を加熱脱水閉環反応することを特徴とする、ポリベンゾオキサゾールの製造方法。

【請求項 6】

非プロトン性極性溶媒中でポリベンゾオキサゾール前駆体を合成する工程と、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液に水と、水に対する溶解度が $30 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ 以下であり、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤から選ばれる非水溶性溶媒とを加えて混合、静置した後、水層を分離する工程とを含むことを特徴とする、ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリベンゾオキサゾール前駆体の精製時に非水溶性溶媒と水を利用して抽出を行い、残留ハロゲンや残留非プロトン性極性溶媒等の不純物を低減する、ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

ポリベンゾオキサゾールは、ポリイミド樹脂と同様に剛直な主鎖骨格を有するため、優れた耐熱性や、機械的特性等の性質を併せ持ち、様々な電子デバイスにおいて適用が可能な材料である。また、ポリベンゾオキサゾール前駆体は、その構造単位中にフェノール性ヒドロキシ基を有しており、ジアゾナフトキノ系化合物と組み合わせることで、アルカリ現像により鮮明で微細なポジ型パターンを容易に形成できるため注目されている。

【 0 0 0 3 】

ポリベンゾオキサゾール前駆体の合成方法としては、芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物とビス(*o* - アミノフェノール) を非プロトン性極性溶媒中で反応させる方法が挙げられる。しかし、この合成方法では必然的に重合溶液中に多量のハロゲン成分が残留し、特にポリベンゾオキサゾールを電子材料用として適用する場合、このような残留ハロゲンは電子配線にとって深刻な問題を引き起こしたりするおそれがあるため、完全除去しておく必要がある。

10

【 0 0 0 4 】

従来、ポリベンゾオキサゾール前駆体を純水やアルコール類を用いて洗浄処理を繰り返し行う方法が一般的であったが、ポリベンゾオキサゾール前駆体中の残留ハロゲンを完全には除去することは困難であった。特許文献 1 には、ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を水中に滴下し、水洗浄処理、及びアルカリ水溶液洗浄処理を行う方法が開示されているが、この方法では洗浄時に大量の廃水が発生してしまう。また、合成溶媒として使用される非プロトン性極性溶媒は、溶質であるポリベンゾオキサゾール前駆体と強く会合するため、残留している非プロトン性極性溶媒の除去が困難であり、成型時や被覆時に均一な皮膜が得られない等の問題点がある。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 1 0 6 7 8 6 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、精製時に大量の廃水を排出することなく、残留非プロトン性極性溶媒や残留ハロゲン等の不純物を低減したポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法を提供することを課題とするものである。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ビス(*o* - アミノフェノール) とジカルボン酸ジハロゲン化物とを反応させた、ポリベンゾオキサゾール前駆体の非プロトン性極性溶媒の重合液に水と非水溶性溶媒を加えて混合、静置した後、水層を分離し、さらに、純水にて洗浄を繰り返すことによって、容易にポリベンゾオキサゾール前駆体中に残留した非プロトン性極性溶媒とハロゲンの含有量を低減する製造方法を見出した。

【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、非プロトン性極性溶媒中でポリベンゾオキサゾール前駆体を合成し、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液に水と非水溶性溶媒を加えて混合、静置した後、水層を分離することによってポリベンゾオキサゾール前駆体中に残留する不純物の含有量を低減することを特徴とする、ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法に関するものである。

40

本発明はまた、前記の製造方法により精製されたポリベンゾオキサゾール前駆体を加熱脱水閉環反応することにより得られるポリベンゾオキサゾールに関するものである。

本発明はまた、非プロトン性極性溶媒の存在下に得られたポリベンゾオキサゾール前駆体であって、ポリベンゾオキサゾール前駆体 1 0 0 質量 % に対して非プロトン性極性溶媒が 0 . 5 質量 % 以下にまで低減されたポリベンゾオキサゾール前駆体に関するものである。

50

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、残留非プロトン性極性溶媒、残留ハロゲンを低減させたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液が得られた。さらに、精製時の廃水量も低減することができた。

【発明を実施するための形態】

【0010】

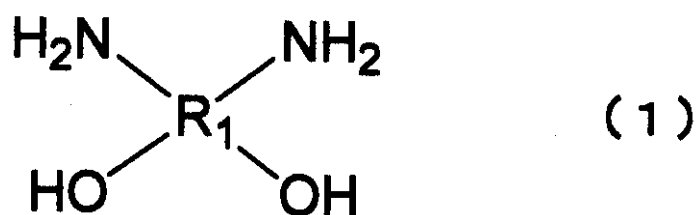
以下、本発明についての具体的な実施の形態を説明する。

【0011】

ポリベンゾオキサゾール前駆体の原料としては、通常モノマーである下記一般式(1)で表されるビス(o-アミノフェノール)と、下記一般式(2)で表されるジカルボン酸ジハロゲン化物を用いる。

10

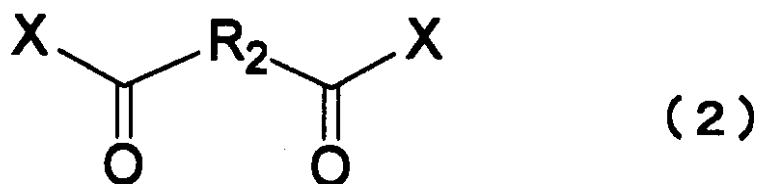
【化1】



20

但し、 R_1 は4価の芳香族基を表す。

【化2】

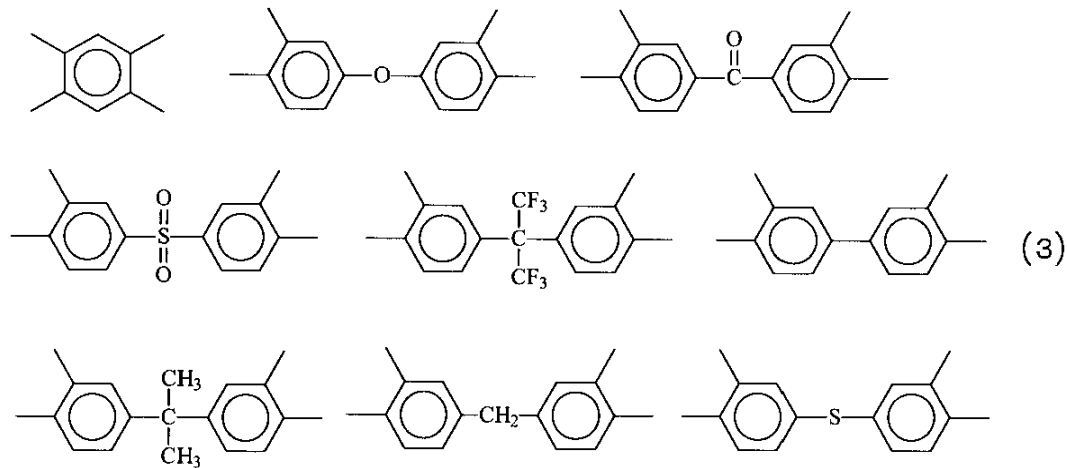


30

但し R_2 は2価の芳香族基または脂肪族基、 X はハロゲン原子を表す。

【0012】

一般式(1)における R_1 は4価の芳香族基を表すが、具体的には例えば下記式(3)で示されるものが挙げられる。



10

【 0 0 1 3 】

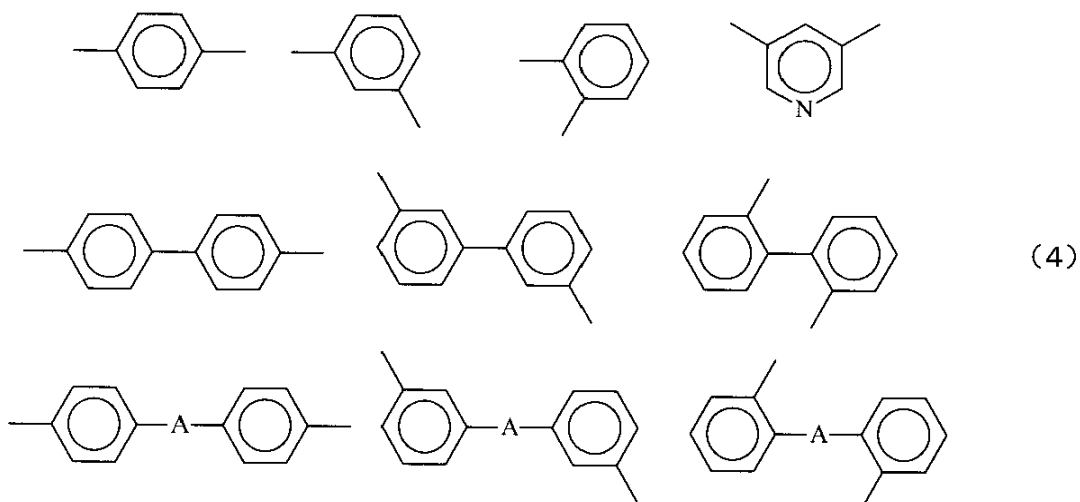
ビス(*o* - アミノフェノール) は特に制限されないが、 3 , 3 ' - ジヒドロキシビフェニル、 3 , 3 ' - ジアミノ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、 3 , 3 ' - ジアミノ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、 4 , 4 ' - ジアミノ 3 , 3 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、 3 , 3 ' - ジアミノ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルメタン、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジヒドロキシジフェニルメタン、 2 , 2 - ビス(3 - アミノ 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、 2 , 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、 4 , 6 - ジアミノレゾルシノール、 2 , 5 - ジアミノヒドロキノン、 3 , 3 ' - ジヒドロキシベンジジン、 等が使用可能な例として挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

20

【 0 0 1 4 】

一般式 (2) における R_2 は 2 価の芳香族基または脂肪族基を表すが、 2 価の芳香族基としては具体的には例えば下記式 (4) で示されるものが挙げられる。

30



40

(式中、 A は - CH_2 - 、 - O - 、 - S - 、 - SO_2 - 、 - CO - 、 - $NHCO$ - 、 - $C(CF_3)_2$ - からなる群から選択される 2 価の基を表す。)

2 価の脂肪族基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐状の脂肪族基、又は脂環式炭化水素基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素原子の他に臭素原子も選択できるが、材料選択の自由度が

50

より広いことから塩素原子が好適である。

【0015】

使用可能なジカルボン酸として、特に制限されないが、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、2,3-ピリジンジカルボン酸、2,4-ピリジンジカルボン酸、2,6-ピリジンジカルボン酸、3,4-ピリジンジカルボン酸、3,4'-ピリジンジカルボン酸、3,5-ピリジンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,8-アントラセンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などのジカルボン酸のジハロゲン化物等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

10

【0016】

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法においては、ポリマー分子末端を封止する目的で、モノアミンを利用することもある。モノアミンとしては、例えば、アニリン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-ブromoアニリン、m-ブromoアニリン、p-ブromoアニリン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-アミノベンズアルデヒド、m-ベンズアルデヒド、p-ベンズアルデヒド、2-アミノフェニルエーテル、3-アミノフェニルエーテル、4-アミノフェニルエーテル等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。

20

【0017】

ポリベンゾオキサゾール前駆体の重合反応に用いる非プロトン性極性溶媒は特に制限されないが、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミド系溶媒、γ-ブチロラクトン、ε-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等の環状エステル系溶媒、アセトフェノン、ジメチルスルホキシド(DMSO)等が好適である。更に、その他の一般的な有機溶剤を添加してもよい。

30

【0018】

ポリベンゾオキサゾール前駆体の合成は、一般的な方法を用いることができる。例えば、ビス(o-アミノフェノール)を非プロトン性極性溶媒に溶解させ、次に、ジカルボン酸ジハロゲン化物を粉末、液体、あるいは重合溶液に溶解したものを添加し、30分から48時間攪拌することによって重合液が得られる。

【0019】

上述した重合反応は溶質の濃度を1~50重量%の範囲として行うことが好ましいが、副反応を抑制し、沈殿を濾過する工程を考慮して、5~30重量%の範囲で行うことがより好ましい。

40

また、重合温度は-50~150℃が好ましく、更には20~100℃が望ましい。 -50℃より低いと反応の進行が著しく遅くなり、150℃を超えると得られるポリベンゾオキサゾール前駆体の一部環化反応による溶解度低下が起こり、沈殿物を生成する傾向がみられ好ましくない。

【0020】

精製工程では、ポリベンゾオキサゾール前駆体の非プロトン性極性溶媒の溶液に非水性溶媒と水を加えて攪拌するなどして混合し、二層に分離するまで静置した後、水層を除去する。さらに必要に応じ水を加えて混合、静置した後、水層を分離する操作を任意の回数繰り返すことにより、ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を精製することができる。

50

【 0 0 2 1 】

本発明における精製工程で使用する非水溶性溶媒は、ポリベンゾオキサゾール前駆体を溶解し、非水溶性である溶媒であれば特に限定されず、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 *sec*-ブチル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル (MTBE)、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等のエーテル系溶剤、メチルイソプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤を使用する事が可能である。最終製品の形態にもよるが、総じて沸点の低く、水と共沸する非水溶性溶媒を使用するのが好ましい。

10

また、水に対する非水溶性溶媒の溶解度は $30 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ 以下が好ましい。より好ましくは $10 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ 以下、さらに好ましくは $3 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ 以下である。

【 0 0 2 2 】

また、使用する非水溶性溶媒はポリベンゾオキサゾール前駆体溶液に対して $0.5 \sim 5.0$ 重量倍が好ましい。コスト面・精製効率の面からより好ましくは $0.8 \sim 2.0$ 重量倍、更には $1.0 \sim 1.5$ 重量倍が好ましい。

1回の洗浄操作において使用する水の量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液に対して $0.5 \sim 5.0$ 重量倍が好ましい。コスト面・精製効率の面からより好ましくは $0.5 \sim 2.0$ 重量倍、更には $0.5 \sim 1.2$ 重量倍が好ましい。

20

精製時の温度は、使用している溶剤や水の沸点以下で凝固点以上であれば良いが、エマルションの発生を抑制できることから、 $20 \sim 50$ が好ましい。

精製時に使用する水には本発明の効果が損なわない程度にメタノールやアルカリ等を添加してもよい。

【 0 0 2 3 】

精製後の溶液中の非プロトン性極性溶媒の含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体の 100 質量%に基づき、好ましくは 1 質量%以下、より好ましくは 0.5 質量%以下、さらに好ましくは 0.3 質量%以下、特に好ましくは 0.1 質量%以下である。

また、精製後の溶液中のハロゲンの含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体の 100 質量%に基づき、好ましくは 10 ppm 以下、より好ましくは 5 ppm 以下、さらに好ましくは 1 ppm 以下である。

30

【 0 0 2 4 】

ポリベンゾオキサゾール前駆体よりポリベンゾオキサゾールを形成する方法としては、例えば、前駆体溶液を必要に応じて他の溶剤に置換した後、ガラス板やその他基材上に流延し、加熱して溶媒を除去するとともに、 $200 \sim 500$ 程度に加熱して、ベンゾオキサゾール環を形成させてポリベンゾオキサゾールを得る方法がある。このときの加熱処理時間は、温度にもよるが、 $10 \text{ 分} \sim 5 \text{ 時間}$ 程度である。この場合、雰囲気は窒素、アルゴン等の不活性ガスで置換されていてもよい。また得られたポリベンゾオキサゾールを、基材上から単離して単独のフィルム状で利用してもよく、基材上のコーティング膜として利用しても良い。あるいは前駆体溶液を必要に応じて他の溶剤に置換し、例えば水やメタノール等の前駆体の貧溶媒に投じて前駆体を析出させて別・乾燥により前駆体を得る、もしくは減圧下に溶媒を除去して前駆体を得る等の方法で前駆体を単離した後に、粉末状あるいはこれを所定の形状にして前記と同様に加熱処理し、ベンゾオキサゾール環を形成させてポリベンゾオキサゾールとしてもよい。

40

【 実施例 】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。なお、本実施例において%は特に示さない限り質量%を意味する。

実施例において残存する非プロトン性極性溶媒の定量は、ガスクロマトグラフィー (GC) によって行なった。また、副生するイオン種の定量は、イオンクロマトグラフィー (

50

IC)によって行った。

【0026】

(非プロトン性極性溶媒の含有量の測定)

ポリベンゾオキサゾール前駆体またはその溶液をアセトンに溶解して調整したサンプルをガスクロマトグラフィーにかけて非プロトン性極性溶媒の含有量を測定した。

<測定条件>

装置名：島津製作所社製GC-2010

カラム：DB-WAX(30m×0.25×0.25)

カラム温度：50 (保持時間5min) 15/min 220 (保持時間0)

【0027】

(塩化物イオンの含有量の測定)

ポリベンゾオキサゾール前駆体またはその溶液中に残存する塩化物イオンを水に抽出したサンプルをイオンクロマトグラフィーにかけて測定した。

<測定条件>

装置名：DIONEX社製DX-320J AS50

溶離液：2.7mM Na₂CO₃/0.3mM NaHCO₃水溶液

【0028】

[実施例1]

窒素下にて十分に乾燥させた300mlの5口フラスコに2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン18.31g(0.05mol)を入れ、N-メチル-2-ピロリドン66.4gを加えて、攪拌機を用いてモノマーを溶解させた。この溶液にテレフタル酸ジクロリド10.15g(0.05mol)をゆっくり加え、窒素雰囲気下で室温にて数時間重合反応を行い、ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を得た。得られた溶液を500ml分液漏斗に移し、142.3gのメチルイソブチルケトンを追加し均一になるまで混合し、さらに水を95g加え混合した。静置後有機層と水層が分離したら下層をカットし、更に水を95g追加し洗浄を行った。この操作を7回繰り返し、ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を162.2g(ポリマー含有量17.1%、収率95.2%)得た。精製後の溶液中のN-メチル-2-ピロリドンの含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体の100質量%に基づき、0.059%であった。また、塩化物イオンの濃度は、ポリベンゾオキサゾール前駆体100質量%中の含有量に換算して0.67ppmであった。

【0029】

[実施例2]

上記実施例1と同様にして重合液を合成し、非水溶性溶媒としてメチルイソブチルケトンの代わりに酢酸エチルを用い不純物の洗浄を行った。この操作を9回繰り返し、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液は115.2g(ポリマー含有量20.3%、収率88.1%)だった。精製後の溶液中のN-メチル-2-ピロリドンの含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体の100質量%に基づき、0.011%であった。また、塩化物イオンの濃度は、ポリベンゾオキサゾール前駆体100質量%中の含有量に換算して5.53ppmであった。

【0030】

[比較例1]

実施例1と同様の操作で重合液を合成し、得られた重合液を948.8gの水に滴下してポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させた。沈殿して得られたポリオキサゾール前駆体をさらに948.8gの水に加え攪拌することによって洗浄を行った。洗浄を繰り返し5回行った後、減圧乾燥機にて減圧下で50に加温して乾燥させ、ポリベンゾオキサゾール前駆体を21.9g(収率81%)得た。精製後の溶液中のN-メチル-2-ピロリドンの含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体の100質量%に基づき、2%であった。また、塩化物イオンの濃度は、ポリベンゾオキサゾール前駆体100質量%中の含有量に換算して8ppmであった。

【 0 0 3 1 】

また、実施例 1、2 と比較例 1 の精製において、重合液量、すなわちポリベンゾオキサゾール前駆体と N - メチル - 2 - ピロリドンの合計質量に対する使用したメチルイソブチルケトンと水の倍率は以下の通りであった。

	精製で使用する溶剤	精製で使した水の総量
実施例 1	1 . 5	7 . 5
実施例 2	1 . 5	7 . 5
比較例 1	0	5 0 . 0

10

残留する不純物の含有量と、精製で使した溶剤と水の量から、抽出による精製を実施した実施例 1、2 の方が比較例 1 に比べて精製効果が高く、且つ廃水量が削減できていることがわかる。

【 0 0 3 2 】

更に、実際に回収できたポリベンゾオキサゾール前駆体の収率を見ても実施例 1、2 はロスが少なく、工業化を考える上では非常に有利であった。また粉では静電気等の影響を受けやすく、溶液の形態の方が取り扱いやすいと考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 3 】

20

本発明は、高い耐熱性、寸法安定性、絶縁性能、ハンダ耐熱性を有するために各種電子デバイスにおける電気絶縁膜等に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法として好適に利用可能である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-027151(JP,A)
特開昭64-040530(JP,A)
特開平03-188128(JP,A)
特開2009-074038(JP,A)
特開2007-106786(JP,A)
特開2001-163975(JP,A)
特開平02-138338(JP,A)
米国特許第04939215(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 73/00