

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3851996号
(P3851996)

(45) 発行日 平成18年11月29日(2006.11.29)

(24) 登録日 平成18年9月15日(2006.9.15)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 63/695 (2006.01) CO8G 63/695
CO8G 77/00 (2006.01) CO8G 77/00

請求項の数 7 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-161555 (22) 出願日 平成11年6月8日(1999.6.8) (65) 公開番号 特開2000-344878(P2000-344878A) (43) 公開日 平成12年12月12日(2000.12.12) 審査請求日 平成17年2月1日(2005.2.1)</p>	<p>(73) 特許権者 000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 (74) 代理人 100065215 弁理士 三枝 英二 (74) 代理人 100076510 弁理士 掛樋 悠路 (74) 代理人 100086427 弁理士 小原 健志 (74) 代理人 100090066 弁理士 中川 博司 (74) 代理人 100094101 弁理士 館 泰光 (74) 代理人 100099988 弁理士 斎藤 健治</p>
--	--

最終頁に続く

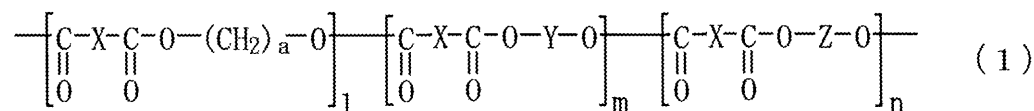
(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)

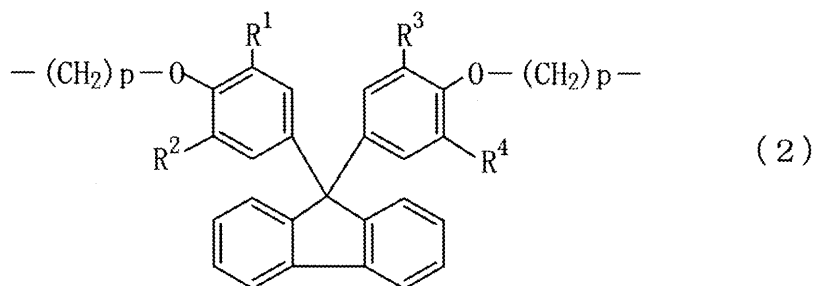
【化1】



〔式中、Xは脂肪族炭化水素残基または芳香族炭化水素残基を示す。〕

Yは式(2)

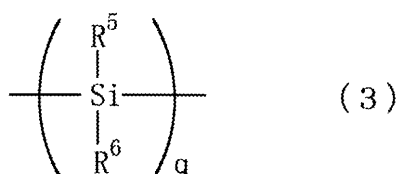
【化 2】



(R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。 p は2～4を示す。)で表される基を示す。

Zは式(3)

【化 3】



(R^5 および R^6 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリアル基、またはシリル基を示す。 q は2～100を示す。)で表される基を示す。

a は2～10を示し、 l 、 m および n は、同一または異なって、2以上を示す。)で表されるポリエステル重合体。

【請求項 2】

Xがシクロアルキレン基である請求項1に記載のポリエステル重合体。

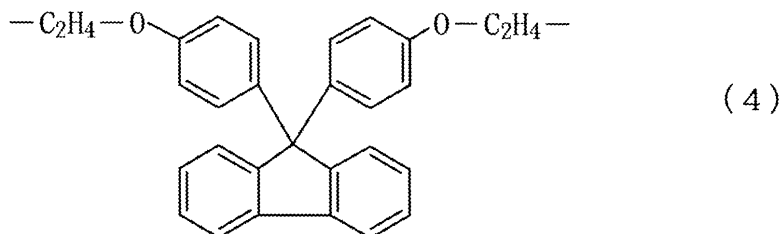
【請求項 3】

Xがアリーレン基である請求項1に記載のポリエステル重合体。

【請求項 4】

Yが式(4)

【化 4】



で表される基である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエステル重合体。

【請求項 5】

Zが式(5)

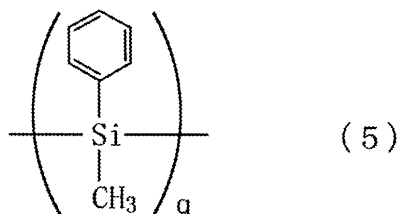
10

20

30

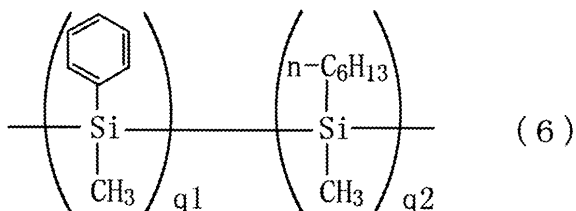
40

【化5】



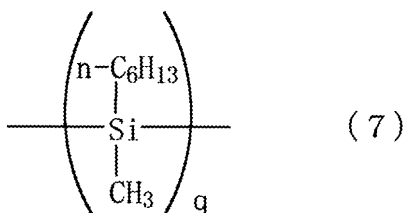
〔式中、qは2～100を示す。〕で表される基または式(6)

【化6】



〔式中、q1およびq2は、同一または異なって、1以上を示し、q1とq2の和は2～100である。〕で表される基または式(7)

【化7】



〔式中、qは前記に同じ。〕で表される基である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエステル重合体。

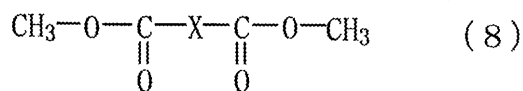
【請求項6】

重量平均分子量が1000以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステル重合体。

【請求項7】

式(8)

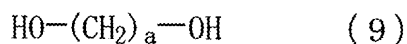
【化8】



〔式中、Xは脂肪族炭化水素残基または芳香族炭化水素残基を示す。〕で表されるジカルボン酸ジメチルと、

式(9)

【化9】



〔式中、aは2～10を示す。〕で表されるアルキレングリコール、式(10)

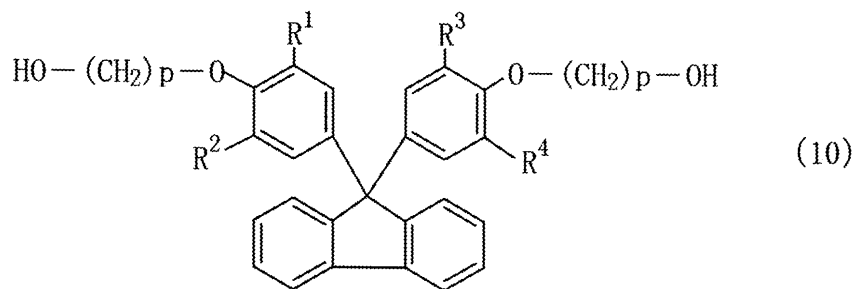
10

20

30

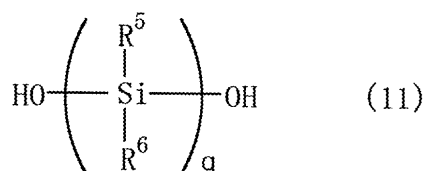
40

【化10】



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。 p は2～4を示す。〕で表されるフルオレン化合物および式(11)

【化11】



〔式中、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、またはシリル基を示す。 q は2～100を示す。〕で表されるポリシランとを、縮合重合させることを特徴とする、請求項1に記載のポリエステル重合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線基板をはじめとする電気・電子部品材料として有用な新規なポリエステル重合体およびその製造方法に関する。本発明のポリエステル重合体は、特定の骨格（フルオレン構造とポリシラン構造）を有しており、耐熱性および機械的強度のバランスに優れる。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

ポリエステル樹脂、例えばアルキレンテレフタレート樹脂等は、耐熱性、電気的性質、その他、物理的、化学的特性に優れ、且つ加工性が良好であるため、エンジニアリングプラスチックとして、自動車、電気・電子部品等の広範な用途に使用されている。このようなポリエステル樹脂は、単独でも種々の成形品に用いられてはいるが、用途によっては、その性質、特に機械的強度を向上させる必要が生じる場合が多い。例えば、プリント配線基板の用途では、はんだ耐熱性を有し、薄膜形成時に機械的強度を有することが必要であることから、現時点ではガラスエポキシ積層板が主流となっているが、ポリエステル樹脂の使用も検討されつつある。

【0003】

機械的強度を高める解決策として、ポリエステル樹脂に、様々な強化剤、添加剤等を配合することが挙げられる。しかしながら、強化剤、添加剤を配合する方法では、仕様ごとに、強化剤、添加剤の種類・添加量を試行錯誤により決定しなければならず、また場合によっては、強化剤、添加剤を使用できない場合も発生する。

【0004】

そこで、耐熱性、加工性を維持しつつ、十分な機械的強度を有する新たなポリエステル樹脂の開発が望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

本発明者らは、上記従来技術の問題点に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、カルド構造を有するために耐熱性を発揮するハードセグメントであるフルオレンと、機械的強度を発揮するソフトセグメントであるポリシランとの両方を分子内に有するポリエステル重合体が、耐熱性、加工性を維持しつつ、十分な機械的強度を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

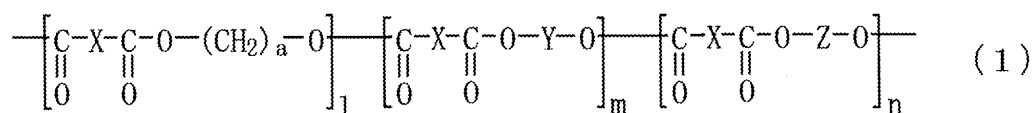
【0006】

すなわち、本発明は下記に示すとおりポリエステル重合体およびその製造方法を提供するものである。

項1. 式(1)

【0007】

【化12】



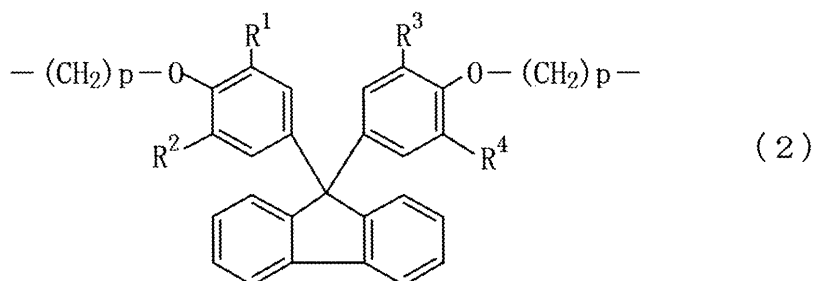
【0008】

(式中、Xは脂肪族炭化水素残基または芳香族炭化水素残基を示す。

Yは式(2)

【0009】

【化13】



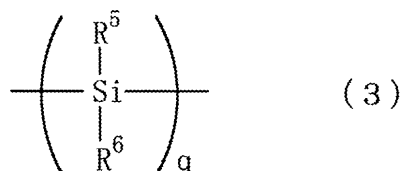
【0010】

(R¹、R²、R³およびR⁴は、同一または異なって、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示す。pは2~4を示す。)で表される基を示す。

Zは式(3)

【0011】

【化14】



【0012】

(R⁵およびR⁶は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリアル基、またはシリル基を示す。qは2~100を示す。)で表される基を示す。

aは2~10を示し、l、mおよびnは、同一または異なって、2以上を示す。]

で表されるポリエステル重合体。

項2. Xがシクロアルキレン基である項1に記載のポリエステル重合体。

項3. Xがアリーレン基である項1に記載のポリエステル重合体。

10

20

30

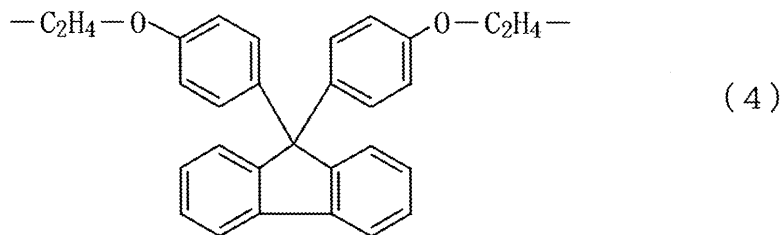
40

50

項 4 . Y が式 (4)

【 0 0 1 3 】

【 化 1 5 】



10

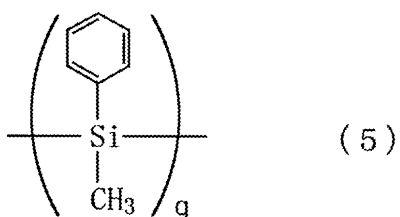
【 0 0 1 4 】

で表される基である項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリエステル重合体。

項 5 . Z が式 (5)

【 0 0 1 5 】

【 化 1 6 】



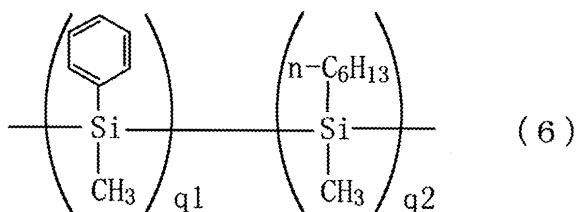
20

【 0 0 1 6 】

〔 式中、q は 2 ~ 1 0 0 を示す。 〕 で表される基または式 (6)

【 0 0 1 7 】

【 化 1 7 】



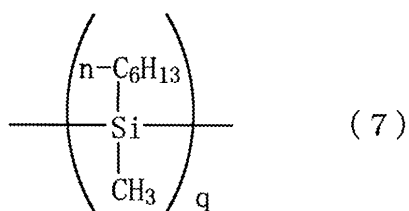
30

【 0 0 1 8 】

〔 式中、q 1 および q 2 は、同一または異なって、1 以上を示し、q 1 と q 2 の和は 2 ~ 1 0 0 である。 〕 で表される基または式 (7)

【 0 0 1 9 】

【 化 1 8 】



40

【 0 0 2 0 】

〔 式中、q は前記に同じ。 〕 で表される基である項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリエステル重合体。

項 6 . 重量平均分子量が 1 0 0 0 以上であることを特徴とする項 1 ~ 5 のいずれか 1 項

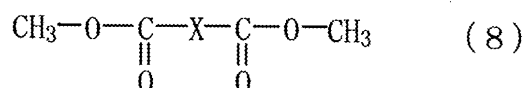
50

に記載のポリエステル重合体。

項 7 . 式 (8)

【 0 0 2 1 】

【 化 1 9 】



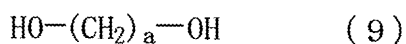
【 0 0 2 2 】

〔 式中、 X は脂肪族炭化水素残基または芳香族炭化水素残基を示す。 〕 で表されるジカルボン酸ジメチルと、

式 (9)

【 0 0 2 3 】

【 化 2 0 】

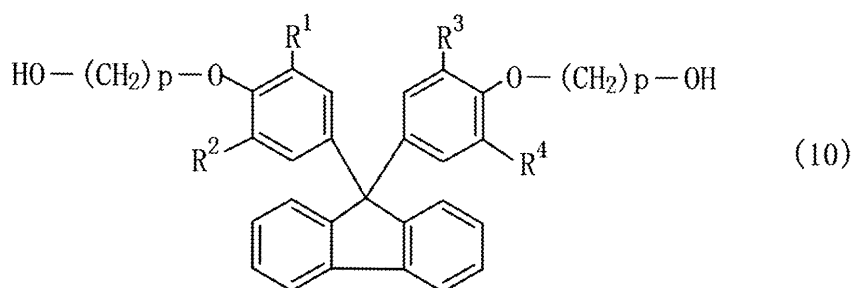


【 0 0 2 4 】

〔 式中、 a は 2 ~ 10 を示す。 〕 で表されるアルキレングリコール、式 (10)

【 0 0 2 5 】

【 化 2 1 】

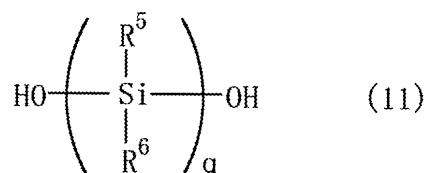


【 0 0 2 6 】

〔 式中、 R¹、 R²、 R³ および R⁴ は、 同一または異なって、 水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。 p は 2 ~ 4 を示す。 〕 で表されるフルオレン化合物および式 (11)

【 0 0 2 7 】

【 化 2 2 】



【 0 0 2 8 】

〔 式中、 R⁵ および R⁶ は、 同一または異なって、 水素原子、 アルキル基、 アリール基、 またはシリル基を示す。 q は 2 ~ 100 を示す。 〕 で表されるポリシランとを、 縮合重合させることを特徴とする、 項 1 に記載のポリエステル重合体を製造する方法。

【 0 0 2 9 】

【 発明の実施の形態 】

以下、 本発明をその実施の形態とともに説明する。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

式(1)で表される本発明のポリエステル重合体は、式(8)で表されるジカルボン酸ジメチルと、式(9)で表されるアルキレングリコール、式(10)で表されるフルオレン化合物および式(11)で表されるポリシランとを、触媒の存在下、高温減圧下の熔融状態で、縮合重合させることにより得られる構造のものである。

【0031】

本発明に用いる式(8)のジカルボン酸ジメチルとしては、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジメチル、1,3-シクロヘキサジカルボン酸ジメチル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジメチル、シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジメチルなどの脂肪族ジカルボン酸のジメチルエステル、および、テレフタル酸ジメチル、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルなどの芳香族ジカルボン酸のジメチルエステルが挙げられる。これらの中でも、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチルが好ましい。

10

【0032】

式(1)で表されるポリエステル重合体においては、Xがシクロアルキレン基、アリーレン基であるものが好ましく、1,4-シクロヘキシレン基、p-フェニレン基であるものがより好ましい。

【0033】

本発明に用いる式(9)のアルキレングリコールとしては、メチレン基の数aが2~10のものが挙げられ、これらの中でも2~6のものが好ましい。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。

20

【0034】

式(1)で表されるポリエステル重合体においては、aが2~6のものが好ましい。

【0035】

本発明に用いる式(10)のフルオレン化合物において、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一または異なって、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示す。

アルキル基としてはメチル基が好ましい。pは2~4を示し、その中でもp=2の場合が好ましい。より具体的には、9,9-ビス{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}フルオレン、9,9-ビス[3-メチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス{4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル}フルオレン、9,9-ビス[3-メチル-4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]フルオレン等があり、特に9,9-ビス{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}フルオレンが好ましい。例えば、9,9-ビス{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}フルオレンの製造方法は、特開平7-165657に開示されている。本発明に用いるフルオレン化合物の純度は95%以上であり、好ましくは98%以上である。

30

【0036】

式(2)で表される基においては、R¹、R²、R³およびR⁴で示される基がアルキル基の場合には、メチル基が好ましい。pとしては2が好ましい。

【0037】

本発明に用いる式(11)のポリシランは、側鎖置換基(R⁵、R⁶)として水素原子、アルキル基、アリール基、シリル基を有する。アルキル基としては、炭素数1~10程度のものが挙げられ、炭素数1~6のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、炭素数1~10のアルキル基を1つ以上置換基として有するフェニル基、p-アルコキシフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。シリル基としては、ケイ素数1~10程度のものが挙げられ、ケイ素数1~6のものが好ましい。また、シリル基上の水素原子の少なくとも1つが、アルキル基、アリール基などの置換基により置換されていても良い。このような置換基としては、上記と同様なものが挙げられる。式(11)のqとしては、2~100であり、好ましくは5~50である。式(11)のポリシランとしては、メチルフェニルポリシラン、n-ヘキシルメチル-メチルフェニル共重合ポリシラン、n-ヘキシルメチルポリシランがより好ましい。

40

50

【0038】

ポリシランの製造方法としては、(1)クロロシラン類をアルカリ金属を用いて脱塩素縮合させる方法(J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7352)、(2)クロロシラン類を電極還元法を用いて脱塩素縮合させる方法(特開平4-348128、特開平4-331235)、(3)ヒドロシラン類を触媒存在下で脱水素縮合させる方法(Chem. Lett., 83 (1989))などが知られている。これらの中でも(1)および(2)などの脱塩素縮合法により得られたポリシランを使用することが好ましい。

【0039】

式(3)で表される基においては、 R^5 、 R^6 で示される基がアルキル基の場合には、炭素数1~10程度のアルキル基が挙げられ、炭素数1~6のものが好ましい。アリール基の場合には、フェニル基、炭素数1~10のアルキル基を1つ以上置換基として有するフェニル基、p-アルコキシフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。シリル基の場合には、ケイ素数1~10程度のシリル基が挙げられ、ケイ素数1~6のものが好ましい。また、シリル基上の水素原子の少なくとも1つが、アルキル基、アリール基などの置換基により置換されていても良い。このような置換基としては、上記と同様なものが挙げられる。式(3)のqとしては、2~100であり、好ましくは5~50である。

【0040】

本発明のポリエステル重合体を縮合重合するに際しては、上記のジカルボン酸ジメチル(8)と、アルキレングリコール(9)、フルオレン化合物(10)およびポリシラン(11)とを、反応器内に收容し、不活性ガス雰囲気下で加熱溶融させることにより、エステル交換反応を行なう。各原料の混合割合としては、モル比で、ジカルボン酸ジメチル1.0に対してアルキレングリコールは2.0~10.0であり、好ましくは2.0~5.0である。同様にフルオレン化合物は0.01~2.0であり、好ましくは0.1~1.0である。ポリシランの使用量については、ポリシランの分子量によりモル数が異なるため、ジカルボン酸ジメチルに対する重量百分率で表すと、通常0.1~200%であり、好ましくは0.2~100%である。また、反応をより円滑に進めるためには、触媒を用いたほうが好ましい。触媒としては、公知のリチウム、カリウム、ナトリウム、バリウム、カルシウム、アルミニウム、アンチモン、スズ、マグネシウム、セリウム、マンガン、カドミウム、コバルト、亜鉛、鉛、チタン、イットリウムの各酢酸塩、アンチモン、亜鉛、チタン、ゲルマニウムの各酸化物、モノ(ジ)-n-ブチルスズオキシサイド、テトラブチルチタネート、リン酸トリメチルなどが挙げられる。これらの中でも、カルシウム、マグネシウム、セリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、イットリウムの各酢酸塩、酸化ゲルマニウム、モノ(ジ)-n-ブチルスズオキシサイド、リン酸トリメチルが好ましい。これらの触媒は、1種単独でもあるいは2種以上混合して用いてもよい。触媒の使用量としては、重量割合で、ジカルボン酸ジメチル1.0に対して $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ であり、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ である。エステル交換反応に要する時間は、使用する原料、触媒の有無により異なるが、概ね1時間程度以上であればよい。また、反応温度についても同様であるが、概ね100~300程度で行なえば良い。

【0041】

エステル交換反応終了後、昇温・減圧することによって、重合反応を進行させる。重合温度は、使用する原料、触媒の有無により異なるが、概ね200~350であり、好ましくは240~300である。反応器内の圧力は0.1~5 torr程度にする。重合時間については、長くすると高重合度のポリエステルが得られるが、必要以上に長くすると分解反応が起こり、分子量低下、着色などが起こる可能性があるため、通常5分~24時間であり、好ましくは10分~10時間である。反応終了後は、反応器内に窒素、アルゴンなどの不活性ガスを導入し、加圧しつつ押し出すことによってポリエステルを収集すれば良い。

【0042】

式(1)で表される本発明のポリエステル重合体においては、1、m、nは、同一または異なって、2以上であり、好ましくは2~500であり、さらに好ましくは10~200

10

20

30

40

50

である。

【0043】

本発明のポリエステル重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いてポリスチレンを標準として換算した重量平均分子量が1000以上、好ましくは1000~100000、さらに好ましくは5000~400000である。

【0044】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0045】

なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製HLC-8020GPC）を用い、以下の条件で測定した。

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0ml/min

カラム：TSKgelGMHHR-L（東ソー社製）。

【0046】

実施例1

1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル48g（0.24モル）、9,9-ビス{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}フルオレン53g（0.12モル）、エチレングリコール33g（0.53モル）、n-ヘキシルメチル-メチルフェニル共重合ポリシラン（共重合割合1:1で重量平均分子量1100）1.2g、および触媒としてジ-n-ブチルスズオキサイド0.03gを、300ml3ツ口フラスコに収容し、N₂雰囲気下、攪拌しながら240℃に徐々に加熱し、気化したメタノールを留去することによってエステル交換を行った。所定量のメタノールを留去した後、発生するエチレングリコールを留去しながら、反応槽を270℃まで昇温し、1torr以下まで減圧を徐々に行った。この条件を1.5時間維持した後、反応槽にN₂を導入し、加圧しつつ押し出してペレット状のポリエステル105gを得た。

【0047】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により分子量を測定したところ、重量平均分子量は71500であった。H-NMRチャートを図1に示す。

【0048】

実施例2

使用するポリシラン量を6.0gとする以外は実施例1と同様にして行った。その結果、106gのポリエステルが得られた。GPCにより分子量を測定したところ、重量平均分子量は51800であった。

【0049】

実施例3

ポリシランとしてメチルフェニルポリシラン（重量平均分子量7200）1.2gを用いる以外は実施例1と同様にして行った。その結果、100gのポリエステルが得られた。GPCにより分子量を測定したところ、重量平均分子量377000であった。H-NMRチャートを図2に示す。

【0050】

実施例4

フルオレンとして9,9-ビス[3-メチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン48g（0.10モル）を用いる以外は実施例1と同様にして行った。その結果、92gのポリエステルが得られた。

【0051】

実施例5

重合時の温度を270℃から300℃に変える以外は実施例1と同様にして行った。その結果、重合時間を1.0時間に短縮しても実施例1と同等のポリエステルが得られた。

【0052】

10

20

30

40

50

比較例 1

ポリシランを用いずに実施例 1 と同様にして行った。その結果、重量平均分子量 6 6 2 0 0 のポリエステルが得られた。

【 0 0 5 3 】

比較例 2

フルオレンを用いずに実施例 1 と同様にして行った。その結果、重量平均分子量 1 4 5 7 0 0 のポリエステルが得られた。

【 0 0 5 4 】

上記で得られたポリエステルを用いて機械的強度試験と耐熱性評価試験を行った。

[機械的強度試験]

得られたポリエステルをテーバー磨耗測定器（テスター産業社製、A B - 1 0 1 型）を用いてテーバー削れ量を測定することにより、機械的強度を評価した。その結果を表 1 に示す。表 1 より、ポリシラン構造の導入により機械的強度が向上していることがわかった。

[表 1]

ポリエステル	各回転数における削れ量 (mg)			
	2000rpm	3000rpm	4000rpm	5000rpm
実施例 1	5.5	6.2	7.1	7.9
実施例 2	4.0	5.1	6.6	7.5
実施例 3	4.2	5.0	6.8	7.7
比較例 1	6.8	8.0	—	—

[耐熱性評価試験]

示差走査熱量測定 (D S C) によりガラス転移温度 (T g) を測定した。

示差走査熱量計：理学電気社製、T A S - 1 0 0

昇温速度：1 0 / 分

測定結果を表 2 に示す。表 2 より、フルオレン構造の導入により、T g の上昇が確認された。

[表 2]

ポリエステル	T g (°C)
実施例 1	9 7
実施例 2	9 5
実施例 3	9 2
比較例 2	5 0

【 0 0 5 5 】

【 発明の効果 】

本発明のポリエステル重合体は、カルド構造を有し耐熱性を発揮するハードセグメントであるフルオレンと、機械的強度を発揮するソフトセグメントであるポリシランとの両方を分子内に有するため、強化剤、添加剤を配合することなく、耐熱性、加工性を維持しつつ、十分な機械的強度を有する。そのため、プリント配線基板用途をはじめ、従来のポリエステルでは機械的強度が不足していた他の自動車、電気・電子部品等への応用が可能となる。

【 0 0 5 6 】

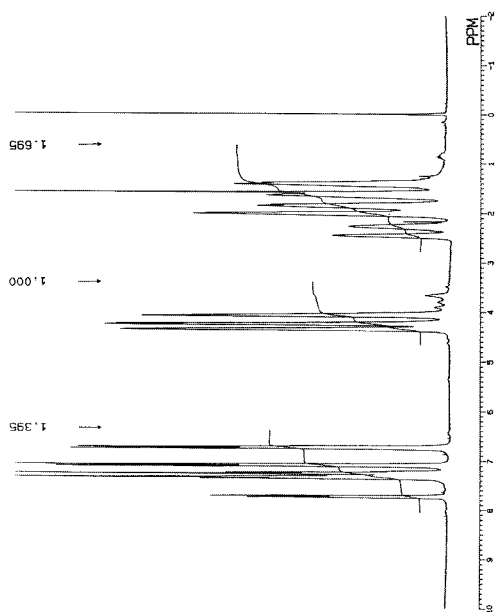
本発明のポリエステル重合体の製造方法は、使用原料を反応器に収容し、加熱するのみで製造できる 1 段階反応であるため、経済効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

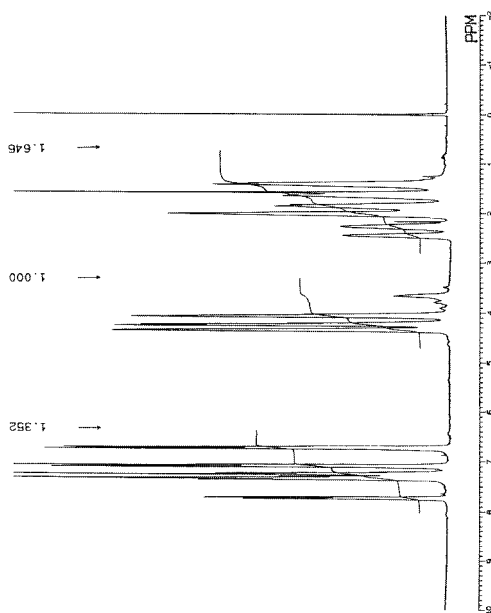
【図1】実施例1で得られたポリエステル(H-NMRチャートである。

【図2】実施例3で得られたポリエステル(H-NMRチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100105821
弁理士 藤井 淳
- (74)代理人 100099911
弁理士 関 仁士
- (74)代理人 100108084
弁理士 中野 睦子
- (72)発明者 村瀬 裕明
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 藤木 剛
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 山田 光昭
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 須田 康裕
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

審査官 宮本 純

- (56)参考文献 特開平08-286400(JP,A)
特開平06-049186(JP,A)
特開平08-239459(JP,A)
特開平08-295739(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 63/00- 63/91
CA(STN)
REGISTRY(STN)