

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-5228

(P2014-5228A)

(43) 公開日 平成26年1月16日(2014.1.16)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 7 D 251/70 (2006.01) C O 7 D 251/70 C S P F 4 J O 4 3
C O 8 G 73/12 (2006.01) C O 8 G 73/12

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2012-141336 (P2012-141336)	(71) 出願人	504165591 国立大学法人岩手大学 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号
(22) 出願日	平成24年6月22日(2012.6.22)	(71) 出願人	391065448 日本フッソ工業株式会社 大阪府堺市美原区木材通2丁目4番6号
		(74) 代理人	100082072 弁理士 清原 義博
		(72) 発明者	大石 好行 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立 大学法人岩手大学内
		(72) 発明者	芝崎 祐二 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立 大学法人岩手大学内

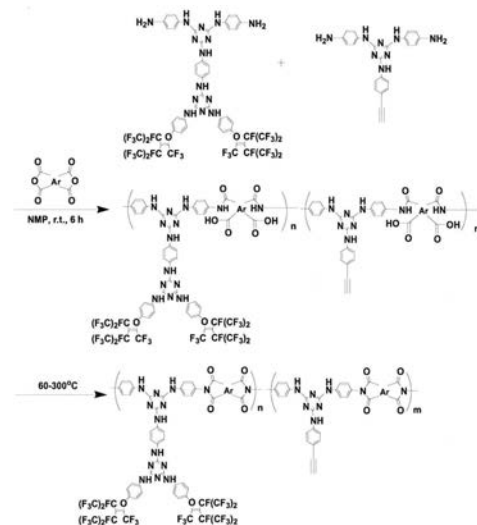
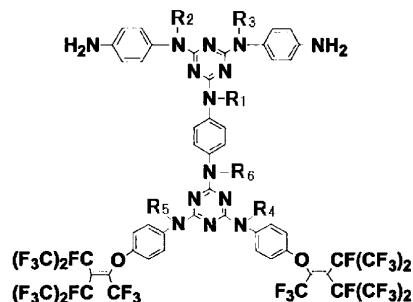
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ジアミン化合物及びその製造方法並びに芳香族ポリイミド合成樹脂

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性、耐溶剤性及び機械的特性に優れ、且つ表面特性に優れた耐熱性合成樹脂の原料となる新規な芳香族ジアミン化合物及びその製造方法並びに該芳香族ジアミン化合物を原料とした芳香族ポリイミド合成樹脂の提供。

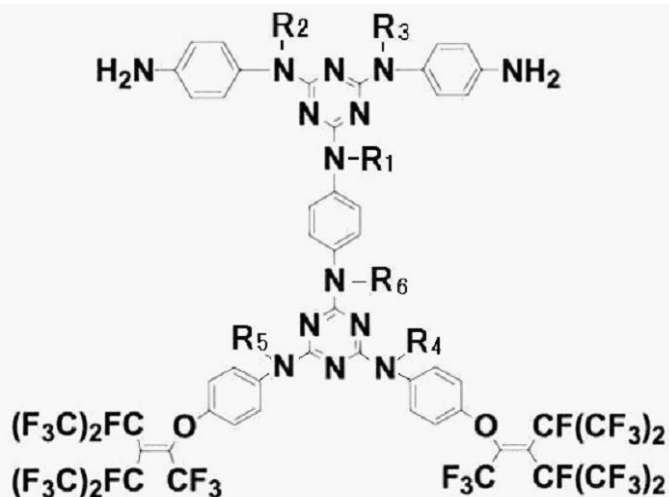
【解決手段】次式で表される芳香族ジアミン化合物とする。



【選択図】 図 1 0

【請求項 1】

【化 1】



10

20

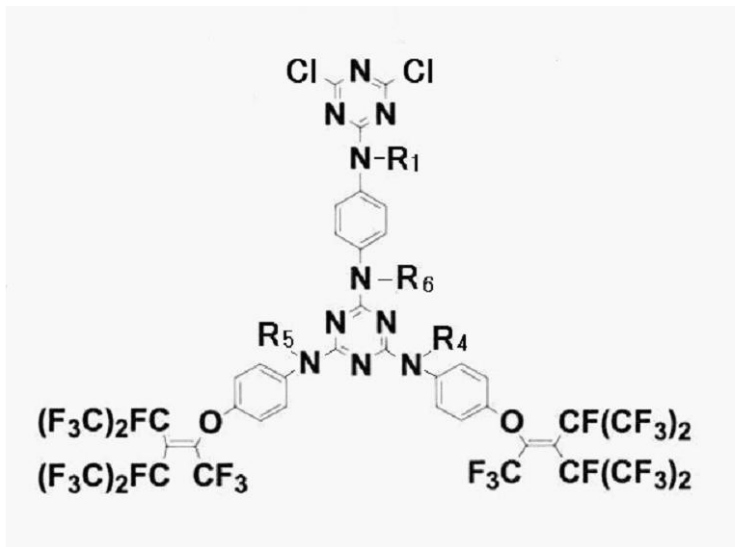
前記芳香族ジアミン化合物が次式（化２）で表されることを特徴とする請求項１記載の芳香族ジアミン化合物。

Nc1ccc(NC2=NC(=N3C(=N2)NC(=N3)C4=CC=CC=C4NC5=NC(=C6C(=C5)C(=C(C6)OC(=C7C(=C(C7)C(F)(F)F)C(F)(F)F)OC8=CC=CC=C8C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(F)(F)F)N)cc1

30

40

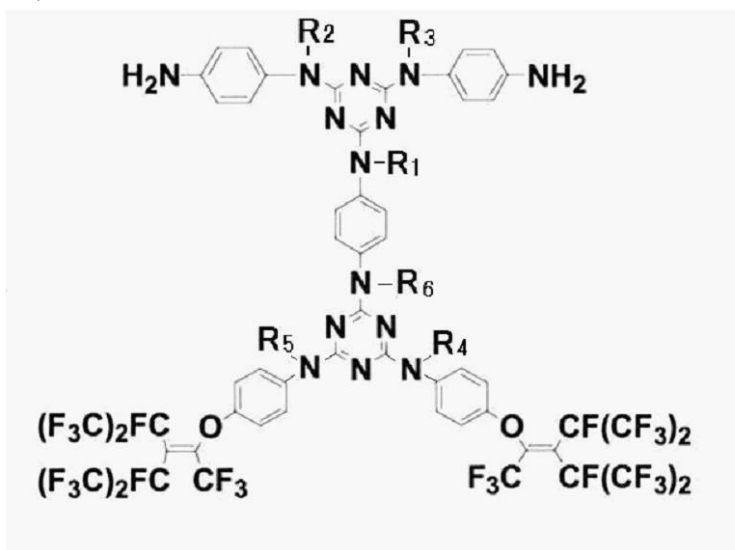
【化 3】



10

(式中の R_1 , R_4 , R_5 , R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基を示す)

【化 4】



20

30

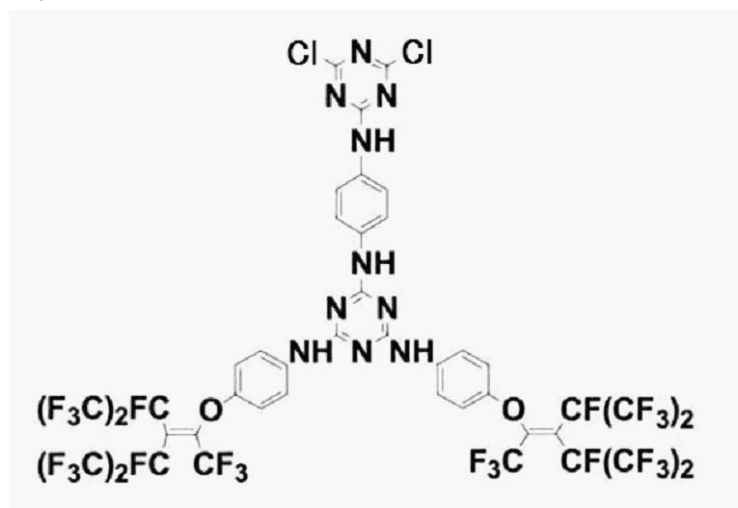
(式中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基を示す)

【請求項 4】

次式(化 5)で表されるトリアジンジクロリドを原料として、次式(化 6)で表される芳香族ジアミン化合物を誘導することを特徴とする請求項 3 記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法。

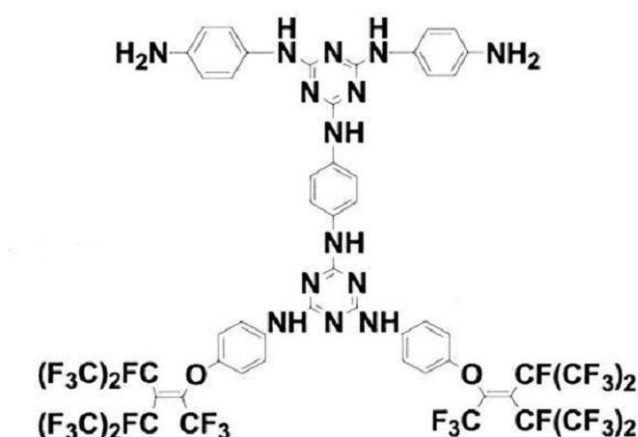
40

【化 5】



10

【化 6】



20

【請求項 5】

30

前記トリアジンジクロリドとジアミン化合物とを塩基存在下で反応させて前記芳香族ジアミン化合物を誘導することを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法。

【請求項 6】

前記塩基として、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素セシウムから選ばれる 1 種以上を用いることを特徴とする請求項 5 記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法。

【請求項 7】

反応時の溶媒として、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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-メチルピロリドン (NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) を使用することを特徴とする請求項 3 乃至 6 いずれか一つに記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法。

40

【請求項 8】

反応温度が 20 ~ 200 であることを特徴とする請求項 3 乃至 7 いずれか一つに記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法。

【請求項 9】

前記トリアジンジクロリドが、塩化シアヌルとペルフルオロノネニル基置換トリアジン含有アミンを塩基存在下で反応させて製造されることを特徴とする請求項 3 乃至 8 いずれか一つに記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法。

50

【請求項 10】

請求項 1 又は 2 記載の芳香族ジアミン化合物を用いて合成した芳香族ポリイミド合成樹脂。

【請求項 11】

請求項 1 又は 2 記載の芳香族ジアミン化合物と、2, 4 - ビス (p - アミノアニリノ) - 6 - (p - エチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン (E D A) とを用いて合成した請求項 10 記載の芳香族ポリイミド合成樹脂。

【請求項 12】

さらにビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いて合成した請求項 10 又は 11 記載の芳香族ポリイミド合成樹脂。

10

【請求項 13】

前記芳香族ジアミン化合物と E D A のモル比 (芳香族ジアミン化合物 / E D A) が、50 モル % / 50 モル % ~ 70 モル % / 30 モル % であることを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の芳香族ポリイミド合成樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な芳香族ジアミン化合物及びその製造方法並びに該芳香族ジアミン化合物を原料とした芳香族ポリイミド合成樹脂に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来の全芳香族ポリイミド、ポリアミド、ポリアゾメチンなどは、優れた耐熱性を有すると共に、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が、これらの多くは有機溶媒に不溶であり、その成形性に多くの問題があった。

このような合成樹脂の中でアリアル基を置換したポリイミドやポリアミドは有機溶媒に可溶であることが知られている (例えば、非特許文献 1、非特許文献 2)。

従って、かさ高いエチルフェニルアミノ置換トリアジン骨格を有する芳香族ジアミン化合物を用いることにより、有機溶媒に可溶な (すなわち成形性に優れる) 耐熱性合成樹脂を得ることが期待されている。

しかし、かかる期待や多くの試みにも関わらずトリアジン骨格を有する芳香族ジアミン化合物の合成に成功した例は未だ報告されておらず、トリアジン骨格を有する芳香族ジアミン化合物は、その製造方法も解明されていないため存在していなかった。

30

その結果、トリアジン骨格を有する芳香族ジアミン化合物から得られる合成樹脂が、優れた耐熱性、機械的特性及び成形性を実際に有しているかどうかも知られていなかった。

【0003】

かかる問題を解決するべく、本出願人は、特許文献 1 において、耐熱性および機械的特性に優れ、しかも有機溶媒に可溶な成形性に優れた耐熱性合成樹脂の原料となる新規な芳香族ジアミン化合物及びその製造方法並びに該芳香族ジアミン化合物を原料とした合成樹脂を開示している。

しかし、特許文献 1 の芳香族ジアミン化合物を原料とした合成樹脂は、表面特性 (撥水性) の点で問題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011 - 102259 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】大石好行等, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 28 巻, 1763 頁 (1990 年)

【非特許文献 2】J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 3

50

0 巻 , 1 0 2 7 頁 (1 9 9 2 年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、耐熱性、耐溶剤性及び機械的特性に優れ、且つ表面特性（撥水性）に優れた耐熱性合成樹脂の原料となる新規な芳香族ジアミン化合物及びその製造方法並びに該芳香族ジアミン化合物を原料とした芳香族ポリイミド合成樹脂を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

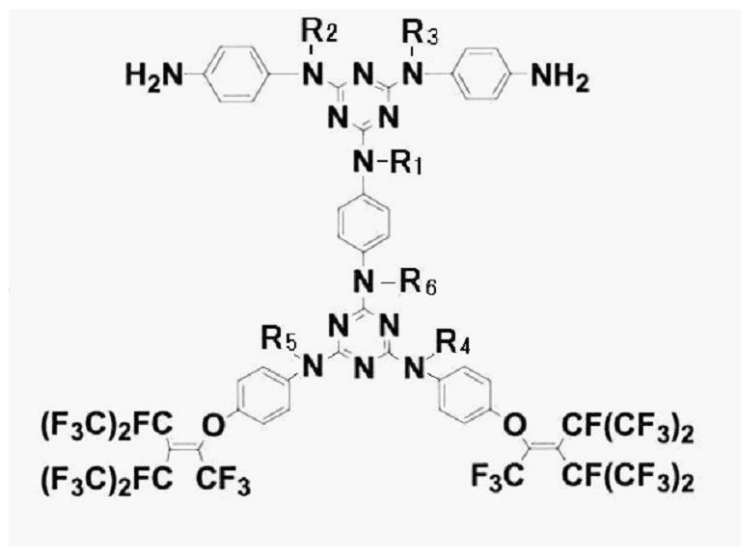
10

請求項1に係る発明は、次式（化1）で表される芳香族ジアミン化合物に関する。

【0008】

【化1】

20



（式中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基を示す）

30

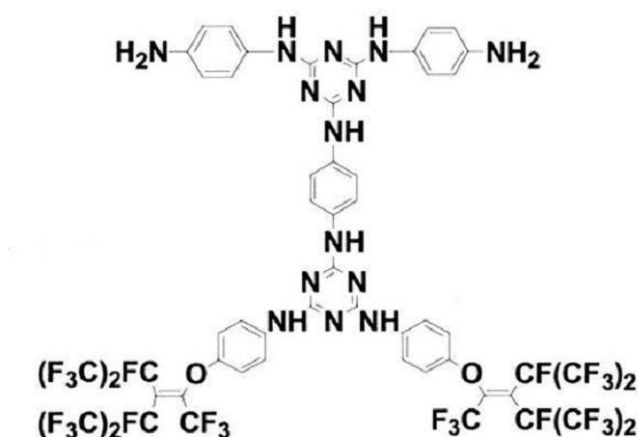
【0009】

請求項2に係る発明は、前記芳香族ジアミン化合物が次式（化2）で表されることを特徴とする請求項1記載の芳香族ジアミン化合物に関する。

【0010】

【化2】

40



【0011】

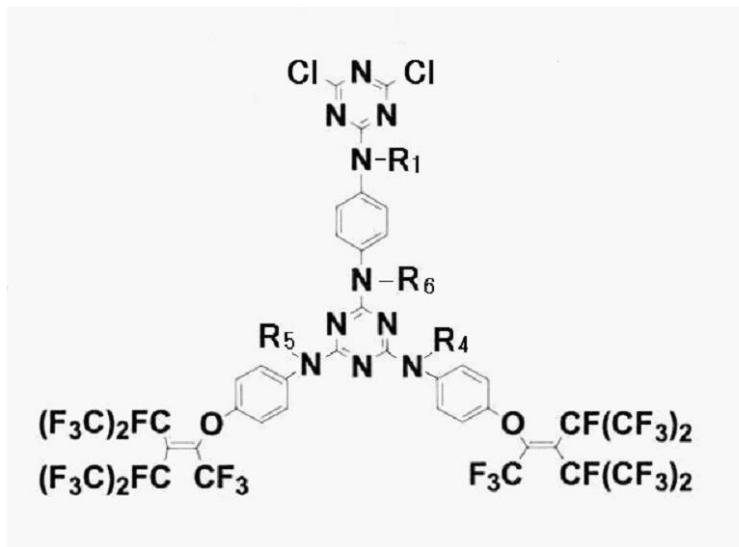
請求項3に係る発明は、次式（化3）で表されるトリアジンジクロリドを原料として、

50

次式（化４）で表される芳香族ジアミン化合物を誘導することを特徴とする芳香族ジアミン化合物の製造方法に関する。

【 0 0 1 2 】

【 化 3 】



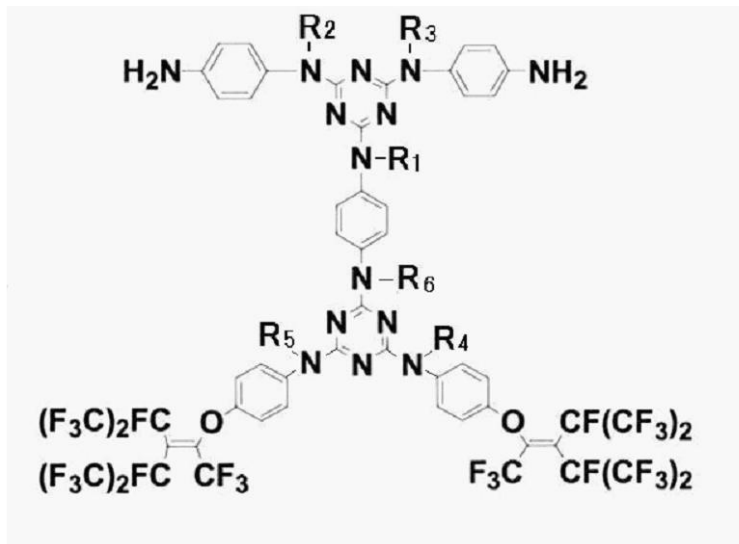
10

（式中の R_1 , R_4 , R_5 , R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基を示す）

20

【 0 0 1 3 】

【 化 4 】



30

（式中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基を示す）

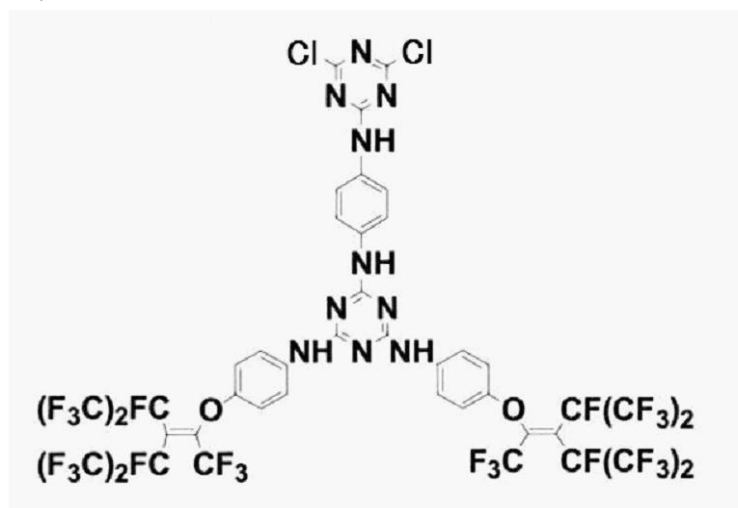
40

【 0 0 1 4 】

請求項 4 に係る発明は、次式（化 5 ）で表されるトリアジンジクロリドを原料として、次式（化 6 ）で表される芳香族ジアミン化合物を誘導することを特徴とする請求項 3 記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法に関する。

【 0 0 1 5 】

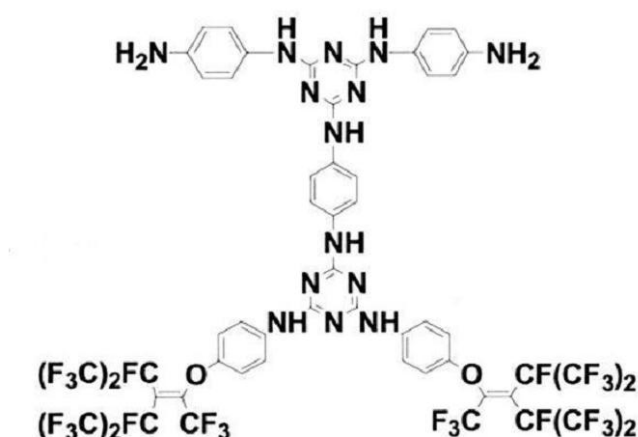
【化 5】



10

【 0 0 1 6 】

【化 6】



20

30

【 0 0 1 7 】

請求項 5 に係る発明は、前記トリアジンジクロリドとジアミン化合物とを塩基存在下で反応させて前記芳香族ジアミン化合物を誘導することを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法に関する。

【 0 0 1 8 】

請求項 6 に係る発明は、前記塩基として、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素セシウムから選ばれる 1 種以上を用いることを特徴とする請求項 5 記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法に関する。

【 0 0 1 9 】

請求項 7 に係る発明は、反応時の溶媒として、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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-メチルピロリドン (NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) を使用することを特徴とする請求項 3 乃至 6 いずれか一つに記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法に関する。

40

【 0 0 2 0 】

請求項 8 に係る発明は、反応温度が 20 ~ 200 であることを特徴とする請求項 3 乃至 7 いずれか一つに記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法に関する。

【 0 0 2 1 】

請求項 9 に係る発明は、前記トリアジンジクロリドが、塩化シアヌルとペルフルオロノネニル基置換トリアジン含有アミンを塩基存在下で反応させて製造されることを特徴とす

50

る請求項 3 乃至 8 いずれか一つに記載の芳香族ジアミン化合物の製造方法に関する。

【0022】

請求項 10 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に記載の芳香族ジアミン化合物を用いて合成した芳香族ポリイミド合成樹脂に関する。

【0023】

請求項 11 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に記載の芳香族ジアミン化合物と、2,4-ビス(p-アミノアニリノ)-6-(p-エチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン(EDA)を用いて合成した請求項 10 に記載の芳香族ポリイミド合成樹脂に関する。

【0024】

請求項 12 に係る発明は、さらにビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いて合成した請求項 10 又は 11 に記載の芳香族ポリイミド合成樹脂に関する。

【0025】

請求項 13 に係る発明は、前記芳香族ジアミン化合物と EDA のモル比(芳香族ジアミン化合物/EDA)が、50モル%/50モル%~70モル%/30モル%であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の芳香族ポリイミド合成樹脂に関する。

【発明の効果】

【0026】

請求項 1 及び 2 に係る発明によれば、耐熱性、耐溶剤性及び機械的特性に優れ、且つ表面特性に優れた耐熱性合成樹脂の原料となる新規な芳香族ジアミン化合物を提供することができる。

請求項 3 乃至 5 に係る発明によれば、トリアジンジクロリドを原料として、耐熱性、耐溶剤性及び機械的特性に優れ、且つ表面特性に優れた耐熱性合成樹脂の原料となる新規な芳香族ジアミン化合物を製造することができる。

請求項 6 乃至 8 に係る発明によれば、本発明の芳香族ジアミン化合物を収率良く製造することができる。

請求項 9 に係る発明によれば、原料となるトリアジンジクロリドを容易に製造することができるので、本発明の芳香族ジアミン化合物を大量に製造することができる。

請求項 10 乃至 13 に係る発明によれば、耐熱性、耐溶剤性及び機械的特性に優れ、且つ表面特性に優れた芳香族ポリイミド合成樹脂を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】実施例 1 の操作 1 により得られた結晶の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 2】実施例 1 の操作 2 により得られた結晶の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 3】実施例 1 の操作 3 により得られた結晶の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 4】実施例 1 の操作 4 により得られた結晶の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 5】実施例 2 の操作 5 により得られたポリアミド酸とポリイミドの FT-IR スペクトルである。

【図 6】実施例 1 の操作 1 における反応式である。

【図 7】実施例 1 の操作 2 における反応式である。

【図 8】実施例 1 の操作 3 における反応式である。

【図 9】実施例 1 の操作 4 における反応式である。

【図 10】実施例 2 の操作 5 における反応式である。

【図 11】実施例 2 の操作 5 により得られた芳香族ポリイミドフィルムの貯蔵弾性率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の芳香族ジアミン化合物及びその製造方法並びに該芳香族ジアミン化合物を原料とした芳香族ポリイミド合成樹脂について説明する。

【0029】

本発明の芳香族ジアミン化合物は、以下の式(I)で表される。

10

20

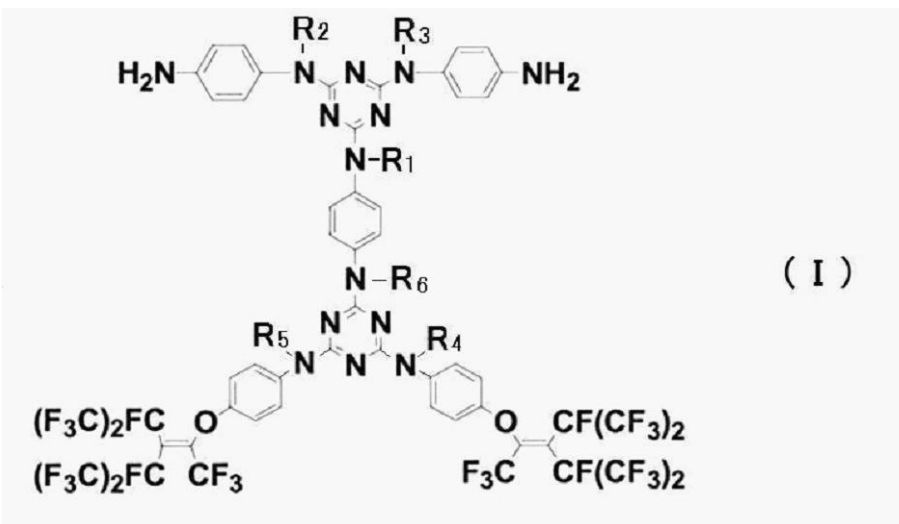
30

40

50

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



10

(式中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基を示す)

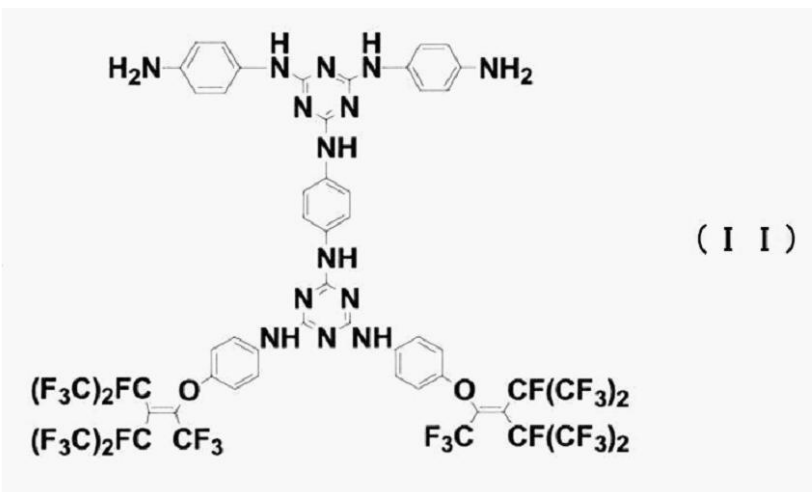
【 0 0 3 1 】

式 (I) で表される芳香族ジアミン化合物のうち、好ましくは以下の式 (I I) で表される芳香族ジアミン化合物 6 - [p - { 2 , 4 - ビス (p - ペルフルオロネニルオキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジニルアミノ } アニリノ] - 2 , 4 - ビス (p - アミノアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン (以下 B F D A と称することもある) である。

20

【 0 0 3 2 】

【 化 8 】



30

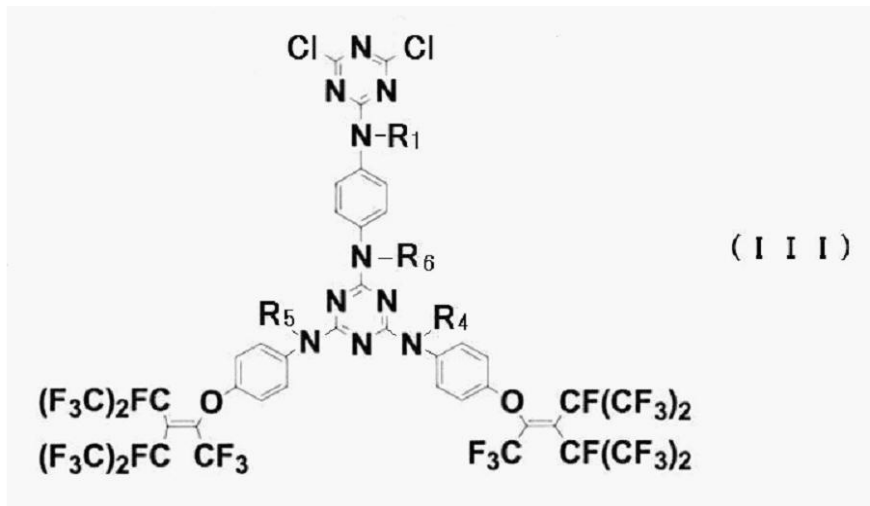
【 0 0 3 3 】

本発明の式 (I) で表される芳香族ジアミン化合物は以下の式 (I I I) で表されるトリアジンジクロリドを原料として製造することができる。

40

【 0 0 3 4 】

【化 9】



10

(式中の R_1 , R_4 , R_5 , R_6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基を示す)

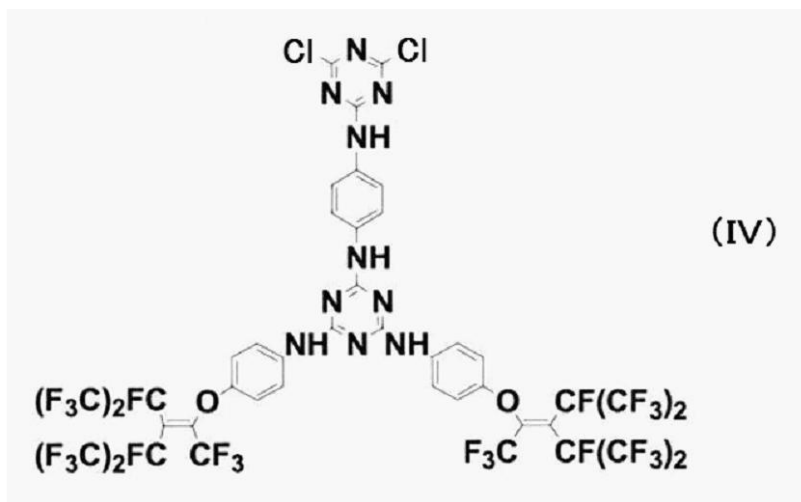
【0035】

好ましい化合物である上記式 (I I) で表される芳香族ジアミン化合物 (B F D A) は、以下の式 (I V) で表される 6 - [p - { 2 , 4 - ビス (p - ペルフルオロノネニルオキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジニルアミノ } アニリノ] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジクロリドを原料として製造することができる。

20

【0036】

【化 10】



30

【0037】

上記式 (I V) で表されるトリアジンジクロリドは、塩化シアヌルとペルフルオロノネニル基置換トリアジン含有アミンを塩基存在下で反応させることにより、容易に製造することができる。

40

【0038】

上記式 (I) 及び式 (I I) で表される芳香族ジアミン化合物の製造方法を、代表的な例によって説明する。

【0039】

上記式 (I) 及び式 (I I) で表される芳香族ジアミン化合物は、それぞれ上記式 (I I I) 及び (I V) で表されるトリアジンジクロリドと過剰のジアミン化合物を塩基存在下で反応させることによって得られる。

【0040】

ジアミン化合物の量は、トリアジンジクロリドの量の 10 ~ 20 倍モルとすることが好

50

ましい。10倍モルより少なければトリアジンジクロリドとジアミン化合物の重合が起こ
ってしまい、20倍モルより多ければ目的とする芳香族ジアミン化合物の製造効率が低く
なるので、いずれの場合も収率が悪くなり好ましくないからである。

【0041】

反応溶媒中に塩基を存在させることにより、副生する塩化水素を中和することができる
。

この反応に用いる塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸
水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウム等が好ましい。

【0042】

反応溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサンなどのエーテル系溶媒
、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、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
ピロリドン（NMP）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）などの非プ
ロトン性極性溶媒が好ましい。

10

【0043】

反応温度は20～200 が好ましい。20 より低い温度もしくは200 よりも高
い温度であれば、芳香族ジアミン化合物を製造しにくいからである。尚、経済的には30
～150 の温度範囲がより好ましい。

【0044】

反応時間は用いた試薬の種類や量、溶媒の種類、反応温度などによって異なるが、一般
に数十分から数日間反応させるのが好ましい。

20

【0045】

このようにして得られる上記式（I）及び式（II）で表される芳香族ジアミン化合物
を用いて、芳香族ポリイミド合成樹脂を製造することができる。

【0046】

（芳香族ポリイミド合成樹脂の合成方法）

本発明の芳香族ポリイミド合成樹脂は、上記式（I）及び式（II）で表される芳香族
ジアミン化合物と、2,4-ビス（p-アミノアニリノ）-6-（p-エチルアニリノ）
-1,3,5-トリアジン（以下EDAと称することもある）を用いて合成することが
できる。

30

【0047】

上記式（I）及び式（II）で表される芳香族ジアミン化合物とEDAに加えて、ピフ
ェニルテトラカルボン酸二無水物を用いることにより、ポリアミド酸を合成することが
できる。

このポリアミド酸を加熱することにより、本発明の芳香族ポリイミド合成樹脂を合成す
ることができる。加熱温度は60～300 で段階的に上昇させることが好ましい。

また、ポリアミド酸を溶媒中で脱水剤を用いて30～50 程度の低温で加熱すること
によって、本発明の芳香族ポリイミド合成樹脂を合成することもできる。

【0048】

上記式（I）及び式（II）で表される芳香族ジアミン化合物とEDAのモル比は、芳
香族ジアミン化合物/EDA＝50モル％/50モル％～70モル％/30モル％である
ことが好ましい。この範囲とすることにより、表面特性と耐溶剤性に優れた芳香族ポリイ
ミド合成樹脂とすることができる。EDAのモル％が30％未満であると、表面特性と成
形性は向上するが耐溶剤性の点で好ましくなく、50％を超えると表面特性の点で好まし
くない。

40

【実施例】

【0049】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定
されるものではない。

【0050】

50

試験方法

以下の実施例において、得られる化合物の組成・構造の同定等は、次の手法により行った。

(A) FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) (KBr , cm^{-1}): JASCO FT-IR 4200 を用いて、 KBr 錠剤法またはフィルム法により測定した。

(B) ^1H -NMR (核磁気共鳴分光法) (400 MHz, ppm): Bruker AC 400 を用いて、テトラメチルシラン (TMS) を含む重水素化溶媒中で測定した。

(C) ^{13}C -NMR (核磁気共鳴分光法) (100 Hz, ppm): Bruker AC 400 を用いて、テトラメチルシラン (TMS) を含む重水素化溶媒中で測定した。

(D) 元素分析: PerkinElmer 2400 を用いて、炭素、水素および窒素元素の定量分析を行った。

10

【0051】

(実施例 1)

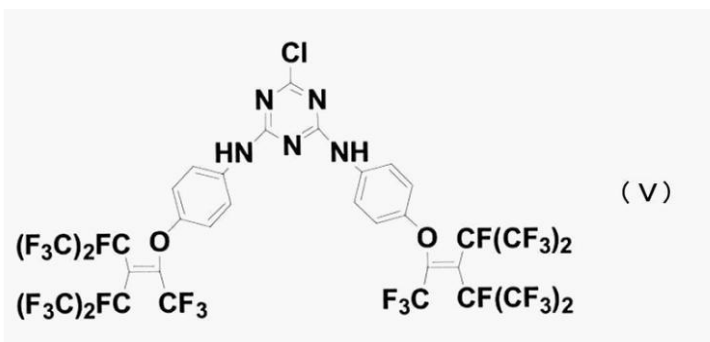
(トリアジンクロリドの製造)

以下の操作により、芳香族ジアミン化合物の原料となるトリアジンクロリドの製造を行った。本例におけるトリアジンクロリドは、以下の式 (V) で表される 2, 4 - ビス (p - ペルフルオロノネニルオキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 6 - クロリドである。

【0052】

【化 11】

20



【0053】

30

< 操作 1 >

窒素導入管、攪拌子、滴下ポート及び温度計を備えた三口フラスコに、13.8 g (75 mmol) の塩化シアニルと 100 mL のテトラヒドロフラン (THF) を加え、攪拌しながら溶解させた。

次いで、200 mL の THF に溶解させた p - ペルフルオロノネニルオキシアニリン 80.9 g (150 mmol) をゆっくり滴下し、常温で攪拌した。次いで、炭酸ナトリウム 7.9 g (75 mmol) 水溶液を滴下し常温で 2 時間攪拌した。次に、THF を 200 mL 加え 40 ~ 50 °C で 5 時間反応させた。

【0054】

40

次いで、分液ポートで反応溶液を飽和食塩水で洗浄し、クロロホルムを加えて分離した有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムを加えて一晩放置した。次いで、硫酸マグネシウムを自然ろ過で別し、ろ液からエバポレーターで溶媒を除去し、粗生成物を得た。これを THF / ヘキサン混合溶媒を用いて再結晶を行い、吸引ろ過後、100 °C で減圧乾燥して生成物を得た。

反応式を図 6 に示す。

【0055】

上記の操作により得られた結晶について特性を評価した。その結果を以下に示す。

図 1 は、上記操作 1 で得られた結晶の ^1H -NMR スペクトルである。

< 結果 >

(1) 形状: 無色粉末状結晶

50

(2) 収率：81% (72.3 g)

(3) 融点：170 ~ 172

(4) ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 -d, ppm) : 6.85 (d, 2H, Ar-H), 7.49 (d, 2H, Ar-H), 7.62 (s, 2H, N-H)

(5) 元素分析

計算値：C, 33.31%; H, 0.85%; N, 5.89%.

実験値：C, 33.15%; H, 1.02%; N, 6.20%.

【0056】

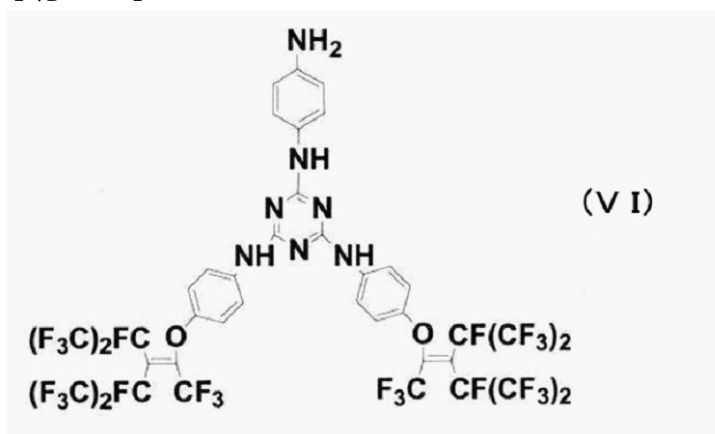
(アミン化合物の製造)

上記の操作により得られた結晶を原料として、以下の操作によりアミン化合物を製造した。本例におけるアミン化合物は、以下の式(VI)で表される2,4-ビス(p-ペルフルオロネニルオキシアニリノ)-6-(p-アミノアニリノ)-1,3,5-トリアジンである。

10

【0057】

【化12】



20

【0058】

< 操作2 >

窒素導入管、攪拌子、滴下ロートを備えた500 mL三口フラスコに、27.5 g (250 mmol) のp-フェニレンジアミンと、2.65 g (25 mmol) の炭酸ナトリウムと、1,4-ジオキサン200 mLとを加え、還流温度で攪拌した。完全に溶解させた後、この溶液に、上記操作1にて得られた前記式(V)で表されるトリアジנקロリド59.85 g (50 mmol) を1,4-ジオキサン300 mLに溶解させた溶液をゆっくり滴下し、24時間反応させた。

30

【0059】

次いで、反応溶液を熱水に注ぎ析出させ、ろ液の着色がなくなるまで洗浄し、吸引ろ過を行い得られた粗生成物を100 で一晚減圧乾燥を行った。次いで1,4-ジオキサン/ヘキサン混合溶液を用いて再結晶を行った後、100 で12時間減圧乾燥し生成物を得た。

40

反応式を図7に示す。

【0060】

上記の操作により得られた結晶について特性を評価した。その結果を以下に示す。

図2は、上記操作2で得られた結晶の ^1H -NMRスペクトルである。

< 結果 >

(1) 形状：茶色粉末状結晶

(2) 収率：94% (59.6 g)

(3) 融点：180 ~ 182

(4) ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm) : 4.81 (s, 2H, N-H₂), 6.54 (d, 2H, Ar-H), 6.78 (s, 4H, Ar-H), 7.

50

3 0 (d , 2 H , A r - H) , 7 . 6 6 (s , 4 H , A r - H) , 8 . 6 6 (s , 1 H , N - H) , 9 . 2 6 (s , 2 H , N - H)

【 0 0 6 1 】

(トリアジンジクロリドの製造)

上記の操作により得られた結晶を原料として、以下の操作によりトリアジンジクロリドを製造した。本例におけるトリアジンジクロリドは、前記式 (I V) で表される 6 - [p - { 2 , 4 - ビス (p - ペルフルオロノネニルオキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジニルアミノ } アニリノ] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジクロリドである。

【 0 0 6 2 】

< 操作 3 >

10

攪拌子、滴下ロート、温度計を備えた 1 0 0 0 m L 三口フラスコに、 5 . 1 6 g (2 8 m m o l) の塩化シアヌルと T H F 5 0 m L を加え、攪拌し溶解させた。次いで、上記操作 2 にて得られた前記式 (V I) で表されるアミン化合物 3 5 . 2 g (2 8 m m o l) を T H F 5 0 0 m L に溶解させた溶液を、温度上昇に気をつけながらゆっくり滴下した。次いで、炭酸ナトリウム 1 . 4 8 g (1 4 m m o l) 水溶液をゆっくり滴下し 3 時間攪拌した。

【 0 0 6 3 】

次いで、反応溶液を飽和食塩水で洗浄し、有機層を回収後、無水硫酸マグネシウムを加えて一晩放置した。

20

ろ過により得られたろ液から溶媒を除去後、 1 , 4 - ジオキサン / ヘキサン混合溶媒によって再結晶を行った。吸引ろ過して得られた結晶を 1 0 0 で一晩乾燥させ、生成物を得た。

反応式を図 8 に示す。

【 0 0 6 4 】

上記の操作により得られた結晶について特性を評価した。その結果を以下に示す。

図 3 は、上記操作 3 で得られた結晶の ^1H - N M R スペクトルである。

< 結果 >

(1) 形状 : 薄茶色粉末状結晶

(2) 収率 : 8 8 . 4 % (3 4 . 9 g)

(3) 融点 : 2 4 9 ~ 2 5 0

30

(4) ^1H - N M R (4 0 0 M H z , D M S O - d ₆ , p p m) : 6 . 7 9 (d , 4 H , A r - H) , 7 . 5 0 (d , 2 H , A r - H) , 7 . 6 5 (d , 4 H , A r - H) , 7 . 8 3 (d , 2 H , , A r - H) , 9 . 2 2 (s , 1 H , N - H) , 9 . 3 9 (s , 2 H , N - H) , 1 1 . 0 0 (s , 1 H , N - H)

(5) ^{13}C - N M R (1 0 0 M H z , D M S O - d ₆ , p p m) : 1 1 5 . 5 (C = C) , 1 2 0 . 4 (C = C) , 1 2 1 . 0 (C = C) , 1 2 1 . 6 (C = C) , 1 2 2 . 7 (C = C) , 1 3 1 . 0 (C = C) , 1 3 6 . 8 (C = C) , 1 4 9 . 3 (C = C) , 1 6 3 . 3 (C = N) , 1 6 3 . 7 (C = N) , 1 6 8 . 5 (C - C l) , 1 6 9 . 6 (C - C l) .

【 0 0 6 5 】

40

(芳香族ジアミン化合物の製造)

上記の操作により得られた結晶を原料として、以下の操作により芳香族ジアミン化合物を製造した。本例における芳香族ジアミン化合物は、前記式 (I I) で表される 6 - [p - { 2 , 4 - ビス (p - ペルフルオロノネニルオキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジニルアミノ } アニリノ] - 2 , 4 - ビス (p - アミノアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン (B F D A) である。

【 0 0 6 6 】

< 操作 4 >

窒素導入管、攪拌子、滴下ロート、温度計を備えた 1 0 0 0 m L 三口フラスコに、 3 2 . 5 9 g (3 0 0 m m o l) の p - フェニレンジアミンと、 2 . 1 g (2 0 m m o l) の

50

炭酸ナトリウムと、200 mL の 1, 4 - ジオキサンとを加え、還流温度で攪拌した。

完全に溶解させた後、上記操作 3 にて得られた前記式 (I V) で表されるトリアジンジクロリド 28.3 g (20 mmol) を 1, 4 - ジオキサン 400 mL に溶解させた溶液を、ゆっくり滴下し、24 時間反応させた。

反応溶液を熱水に注ぎ、洗浄を行い、その析出した生成物をアセトンに溶かし、活性炭を入れ 1 時間還流温度で攪拌した。ろ過によって得られたろ液からエバポレーターによりアセトンを留去し、粗生成物を得た。次いで、1, 4 - ジオキサン / ヘキサン混合溶媒によって再結晶を行い、100 で一晚減圧乾燥し、生成物を得た。

反応式を図 9 に示す。

【0067】

10

上記の操作により得られた結晶について特性を評価した。その結果を以下に示す。

図 4 は、上記操作 4 で得られた結晶の ^1H - NMR スペクトルである。

< 結果 >

(1) 形状 : 淡黄色粉末状結晶

(2) 収率 : 84.0 % (26.1 g)

(3) 融点 : 220 ~ 221

(4) ^1H - NMR (400 MHz , DMSO - d_6 , ppm) : 5.02 (s , 4 H , N - H₂) , 6.54 (d , 4 H , Ar - H) , 6.85 (d , 4 H , Ar - H) , 7.37 (d , 4 H , Ar - H) , 7.64 (s , 4 H , Ar - H) , 7.71 (d , 4 H , Ar - H) , 8.63 (s , 2 H , N - H) , 8.88 (s , 1 H , N - H) , 9.03 (s , 1 H , N - H) , 9.37 (s , 2 H , N - H)

20

(5) ^{13}C - NMR (100 MHz , DMSO - d_6 , ppm) : 113.7 (C = C) , 115.5 (C = C) , 118.0 (C = C) , 119.7 (C = C) , 120.2 (C = C) , 121.0 (C = C) , 122.5 (C = C) , 129.0 (C = C) , 135.2 (C = C) , 137.3 (C = C) , 144.0 (C = C) , 149.2 (C = C) , 163.9 (C = N) , 164.0 (C = N) .

【0068】

(実施例 2)

(合成樹脂の製造)

本例では、本発明に係る芳香族ジアミン化合物を用いて含フッ素芳香族ポリイミドを合成した。

30

【0069】

< 操作 5 >

スリーワンモーター、窒素導入管を備えた 100 mL の三口フラスコに、上記操作 4 で得られた BFDA と 2, 4 - ビス (p - アミノアニリノ) - 6 - (p - エチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン (EDA) の合計モル数 1.25 mmol を BFDA / EDA (モル % / モル %) = 100 / 0、70 / 30、60 / 40、50 / 50 のモル比で入れ、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 10 mL を加え、室温で完全に溶解するまで攪拌した。この溶液に、テトラカルボン酸二無水物 1.25 mmol を加え、室温で 6 時間重合を行い、ポリアミド酸を合成した。ポリアミド酸の対数粘度 (η_{inh}) は 0.66 ~ 0.75 dL / g (0.5 g / dL の NMP 溶液、30 で測定) であった。

40

ポリイミドフィルムは、ポリアミド酸溶液をガラス板上にガラス棒を用いて流延させ、デシケーター中でアスピレーターにより 3 時間、真空ポンプで 10 時間脱気を行い、次いで、真空オーブンにより 60 / 6 時間、100 / 6 時間、150 / 1 時間、200 / 1 時間、250 / 1 時間、300 / 1 時間の順序で熱処理して作製した。

反応式を図 10 に示す。

【0070】

上記の操作により得られたポリイミドフィルムについて特性を評価した。その結果を以下に示す。

< 結果 >

50

(1) 形状：黄色透明で柔軟なフィルム

【 0 0 7 1 】

図 5 は、上記操作 5 により得られたポリアミド酸 (B F D A / E D A = 5 0 モル % / 5 0 モル %) の各熱処理温度における F T - I R スペクトルである。ポリアミド酸のフィルム (6 0 で乾燥したもの) のスペクトルには 1663 cm^{-1} にアミド基由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動のピーク、 2180 cm^{-1} にエチニル基の $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動のピーク、 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ にトリフルオロメチル基の $\text{C}-\text{F}$ の伸縮振動のピークが存在し、構造を確認した。このアミド基由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動のピークとエチニル基の $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動ピークは、 300 まで段階的に加熱処理することで徐々に消失し、 1777 cm^{-1} と 1729 cm^{-1} のイミド環由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 1375 cm^{-1} の $\text{C}-\text{N}$ 伸縮振動および 737 cm^{-1} のイミド環変角振動のピークが現れている。このことから、 300 までの熱処理で熱架橋したポリイミドが得られたことがわかる。

10

【 0 0 7 2 】

(芳香族ポリイミドフィルムの特性評価)

(1) 溶解性

得られたポリイミドフィルムの溶解性を評価した。結果を下記表 1 に示す。B F D A / E D A のモル比が $100\text{ mol}\%$ / $0\text{ mol}\%$ と $70\text{ mol}\%$ / $30\text{ mol}\%$ のものは極性溶媒に対して溶解、または膨潤するといった傾向が見られた。E D A の割合が $40\text{ mol}\%$ 以上になると完全に不溶化した。

20

【 0 0 7 3 】

【 表 1 】

ジアミン BFDA/EDA (mol%)	熱イミド化 条件	溶媒							
		NMP	DMI	DMF	ジオキサソ	THF	CHCl_3	アセトン	γ -BL
100/0	300°C/1h	+	+	+	+	+	-	±	-
70/30		±	±	±	-	-	-	-	-
60/40		-	-	-	-	-	-	-	-
50/50		-	-	-	-	-	-	-	-

*溶解性： +, 加熱後、可溶；
±, 部分的に可溶又は膨潤；
-, 不溶。

NMP=N-メチル-2-ピロリドン
DMI=1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
DMF=ジメチルホルムアミド

THF=テトラヒドロフラン
 γ -BL= γ -ブチラクトン

30

【 0 0 7 4 】

(2) 熱特性

得られたポリイミドフィルムの熱特性を評価した。結果を下記表 2 に示す。

空気中での 5% 、 10% 重量減少温度はそれぞれ $418\sim 428$ 、 $434\sim 450$ であった。熱機械分析 (T M A) により得られたガラス転移温度は $288\sim 302$ と高い熱安定性を示した。熱膨張係数は E D A の架橋基であるエチニル基の含量が増加すると共に低下し、最小で 57 ppm / であった。

また、図 1 1 に動的粘弾性測定 (D M A) から得られた貯蔵弾性率のグラフを示した。架橋基の含量が増加するごとに弾性率の低下が小さくなり十分な耐熱性を有していることがわかる。

40

【 0 0 7 5 】

【表 2】

ジアミン BFDA/EDA (mol%)	熱イミド化 条件	$T_g(^{\circ}\text{C})$			$T_{d5}^{4)}(^{\circ}\text{C})$		$T_{d10}^{5)}(^{\circ}\text{C})$		熱膨張係数 ²⁾ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)
		DSC ¹⁾	TMA ²⁾	DMA ³⁾	Air	N ₂	Air	N ₂	
100/0	300 $^{\circ}\text{C}$ /1h	269	288	269	418	412	434	428	83
70/30		278	297	284	426	415	446	439	67
60/40		283	300	288	427	420	448	445	60
50/50		—	302	294	428	422	450	450	57

1)示差走査熱量測定(DSC)により測定(N₂加熱速度20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)2)熱機械分析(TMA)により測定(N₂加熱速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)3)動的粘弾性測定(DMA)により測定(N₂加熱速度2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)4)熱重量測定(TGA)により測定される5%熱分解温度(加熱速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)5)熱重量測定(TGA)により測定される10%熱分解温度(加熱速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

10

【0076】

(3) 機械特性

得られたポリイミドフィルムの機械特性を評価した。結果を下記表3に示す。

引張強度が66MPa~87MPa、破断伸びが3.6~4.6%、初期弾性率が3.2~4.9GPaという高い機械特性を示した。得られたポリイミドフィルムは、テフロン(登録商標)などの一般的なフッ素樹脂に比べ十分な機械強度を有していた。

20

【0077】

【表 3】

ジアミン BFDA/EDA (mol%)	熱イミド化 条件	引張 強度 (MPa)	破断 伸び (%)	初期 弾性率 (GPa)
100/0	300℃/1h	66	3.6	3.2
70/30		76	4.6	3.7
60/40		88	4.4	4.5
50/50		87	3.9	4.9
PTFE ¹⁾		14-34	200-400	0.40-0.55

1) ポリテトラフルオロエチレン

30

【0078】

(4) 表面特性

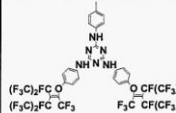
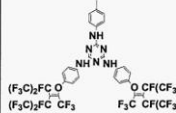
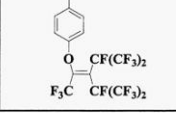
実施例2で得られたポリイミドフィルムと、特開2011-102259の実施例に記載された方法により得られたペルフルオロノネニル基含有ジアミン(FNDA)とエチニル基含有ジアミン(EDA)の割合がFNDA/EDA=100モル%/0モル%のポリイミドフィルム(比較例)の表面特性を評価した。結果を下記表4に示す。

40

BFDA/EDAが100モル%/0モル%の割合のポリイミドの水に対する接触角は118度であり、実測値ではあるがテフロン(登録商標)の114度を超える値を有し、高い撥水性を示した。50モル%/50モル%~70モル%/30モル%の割合のポリイミドも、テフロン(登録商標)に匹敵する表面特性を有していた。

【0079】

【表 4】

ジアミン (mol%)	ヘフルオロ ノニル基含量 (%)	ペンダント グループ	取り出し角 ¹⁾ (°)	原子比 ¹⁾ (%)				水に対する 接触角 (°)
				C	N	O	F	
BFDA/EDA (100/0)	200		15	54.3	7.7	4.9	33.2	118
			45	60.9	9.9	4.5	24.9	
			75	61.5	10.5	4.6	23.4	
BFDA/EDA (50/50)	100		15	56.4	7.9	5.3	30.4	108
			45	60.6	9.7	5.1	24.6	
			75	61.5	9.5	5.4	23.6	
FNDA/EDA (100/0)	100		15	56.9	8.0	5.8	29.3	104
			45	58.3	8.9	4.8	27.9	
			75	59.3	9.2	5.1	26.4	

1) X線光電子分光分析による測定：フィルム表面の法線に対する測定角（取り出し角）

【 0 0 8 0 】

本発明のポリイミドフィルムは、比較例のポリイミドフィルムより接触角が大きく、優れた撥水性（表面特性）を有している。本発明のポリイミドフィルムは、EDAの割合を多くしても、比較例より接触角の値が大きく、優れた表面特性を有していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

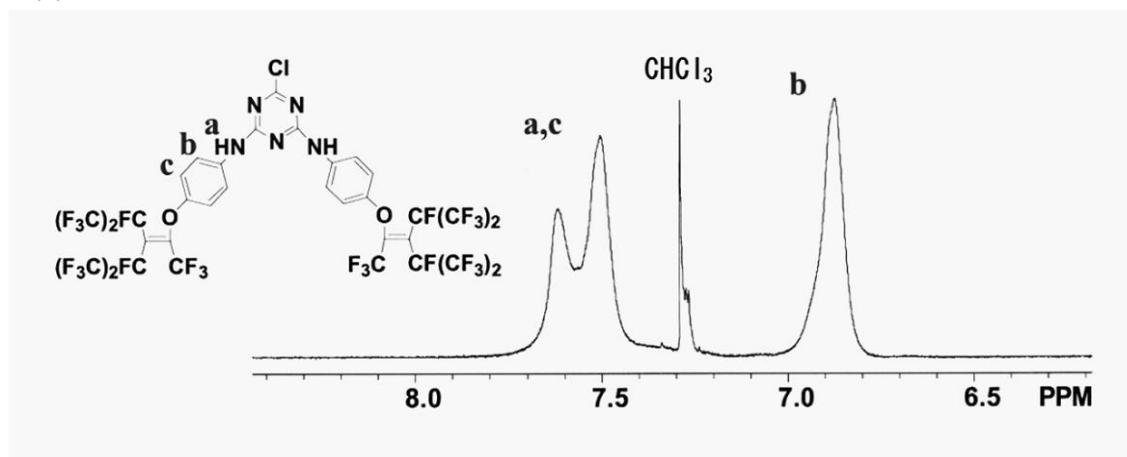
【 0 0 8 1 】

本発明により、耐熱性、耐溶剤性及び機械的特性に優れ、しかも表面特性に優れた耐熱性・耐溶剤性合成樹脂の原料となる新規な芳香族ジアミン化合物及びその製造方法並びに該芳香族ジアミン化合物を原料とした合成樹脂が提供され、表面コーティング材料への応用に期待される。

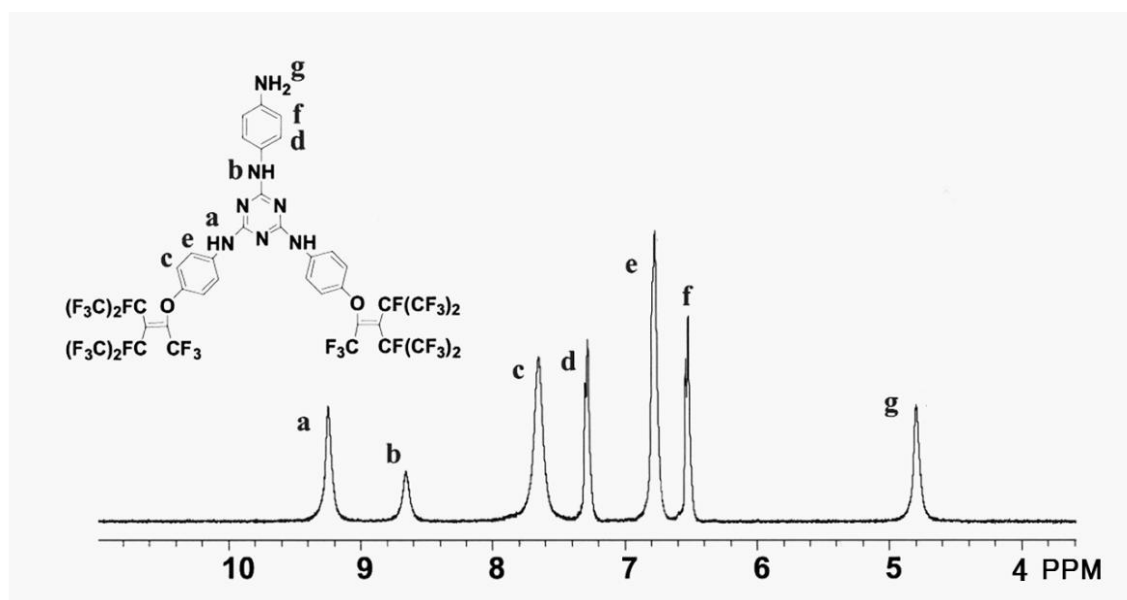
10

20

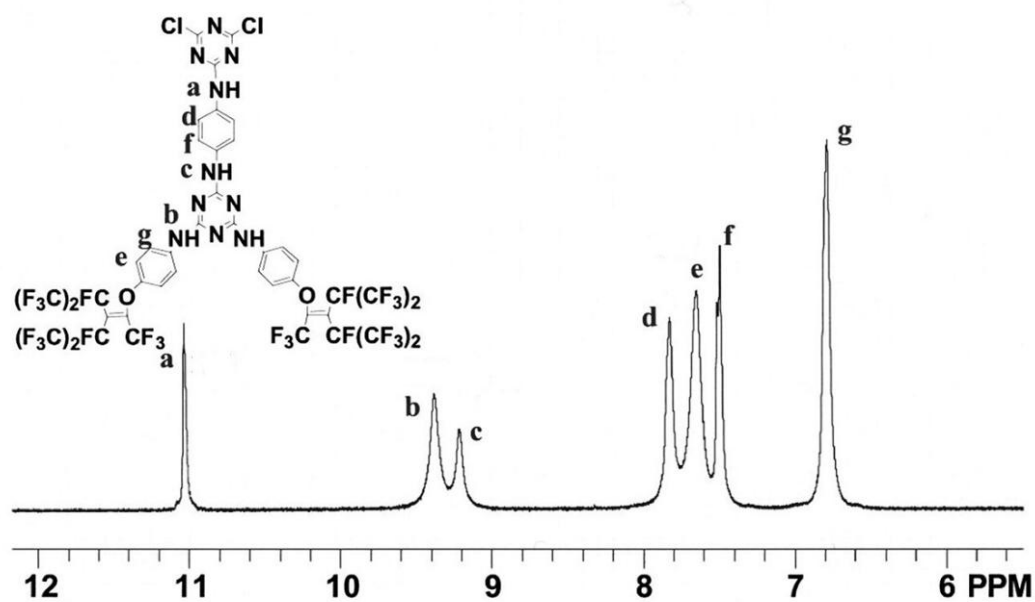
【 図 1 】



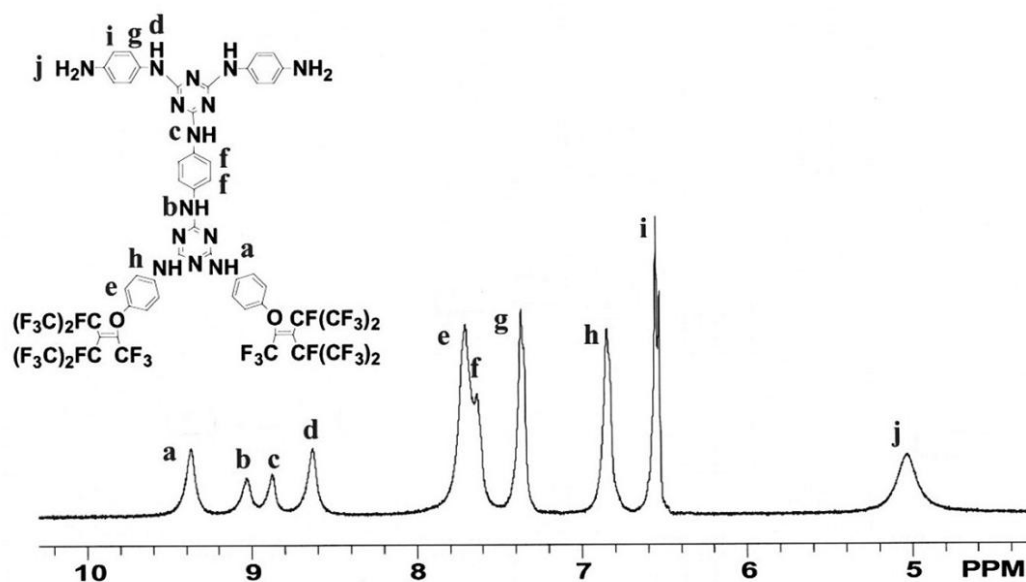
【 図 2 】



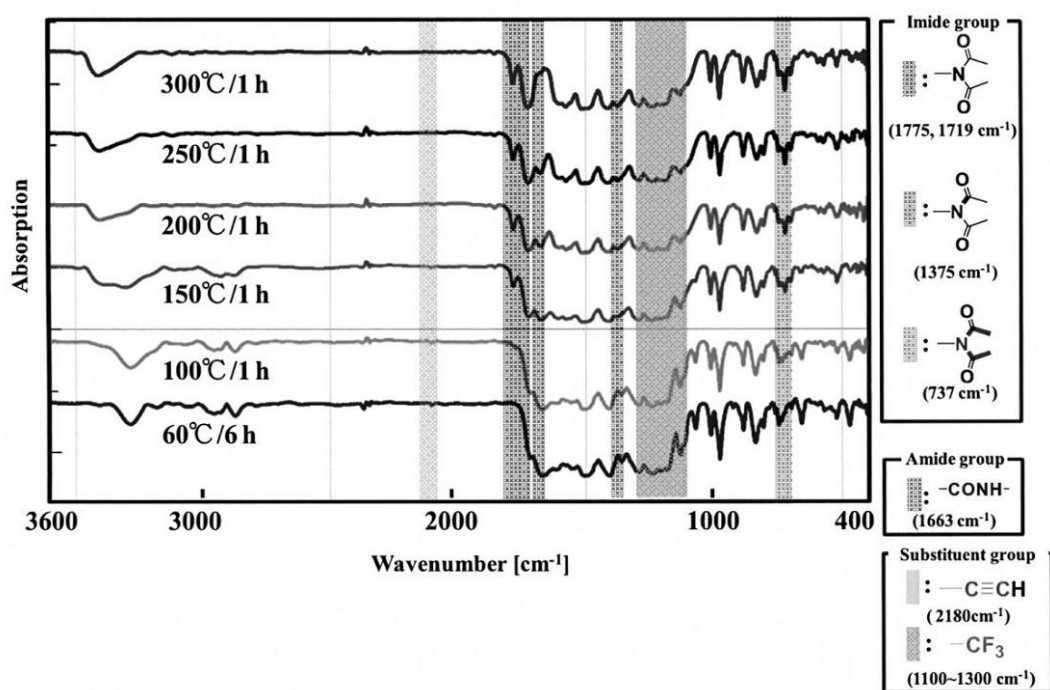
【 図 3 】



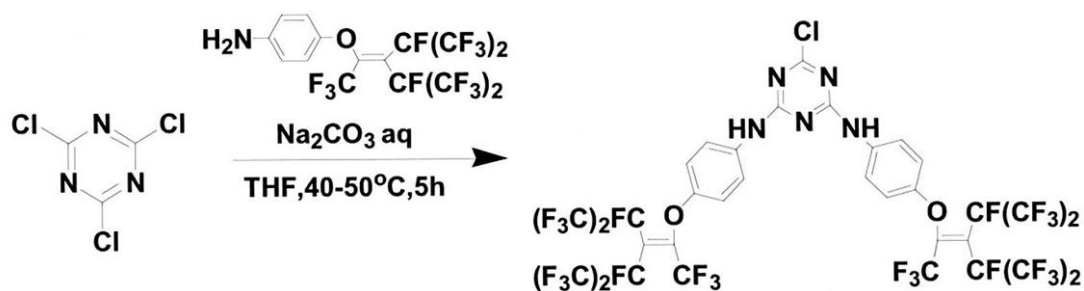
【 図 4 】



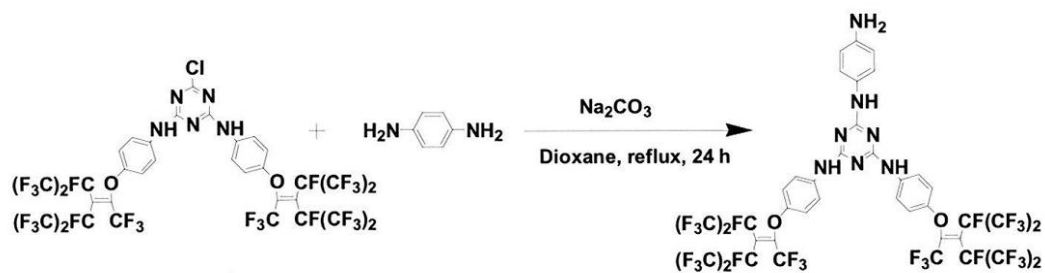
【 図 5 】



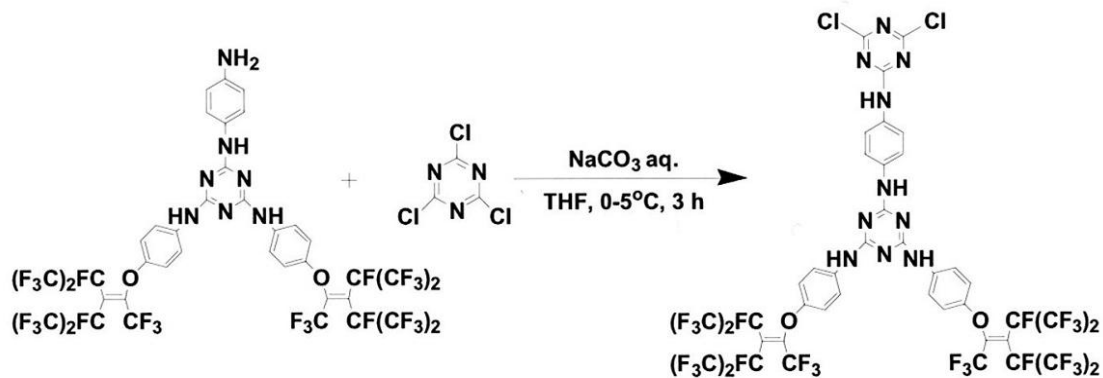
【 図 6 】



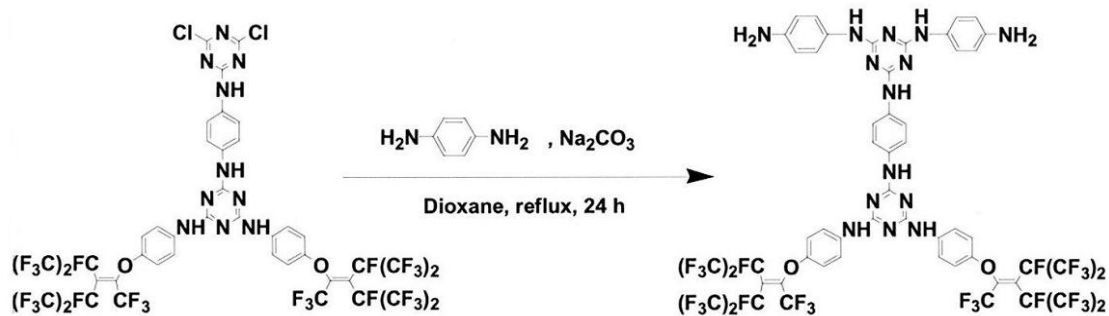
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



Chemical reaction scheme showing the synthesis of poly(amide-imide)s 10 and 11. The reaction involves the condensation of a bis-amine with a bis-phthalic anhydride in NMP at room temperature (r.t.) for 6 hours, followed by thermal cyclization at 60–300°C.

The bis-amine reactants are:

- 4,4'-diaminodiphenyl ether derivative (10): $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{N}(\text{N}=\text{N})_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$
- 4-aminophenyl-4'-ethynylphenyl ether derivative (11): $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{N}(\text{N}=\text{N})_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$

The bis-phthalic anhydride reactants are:

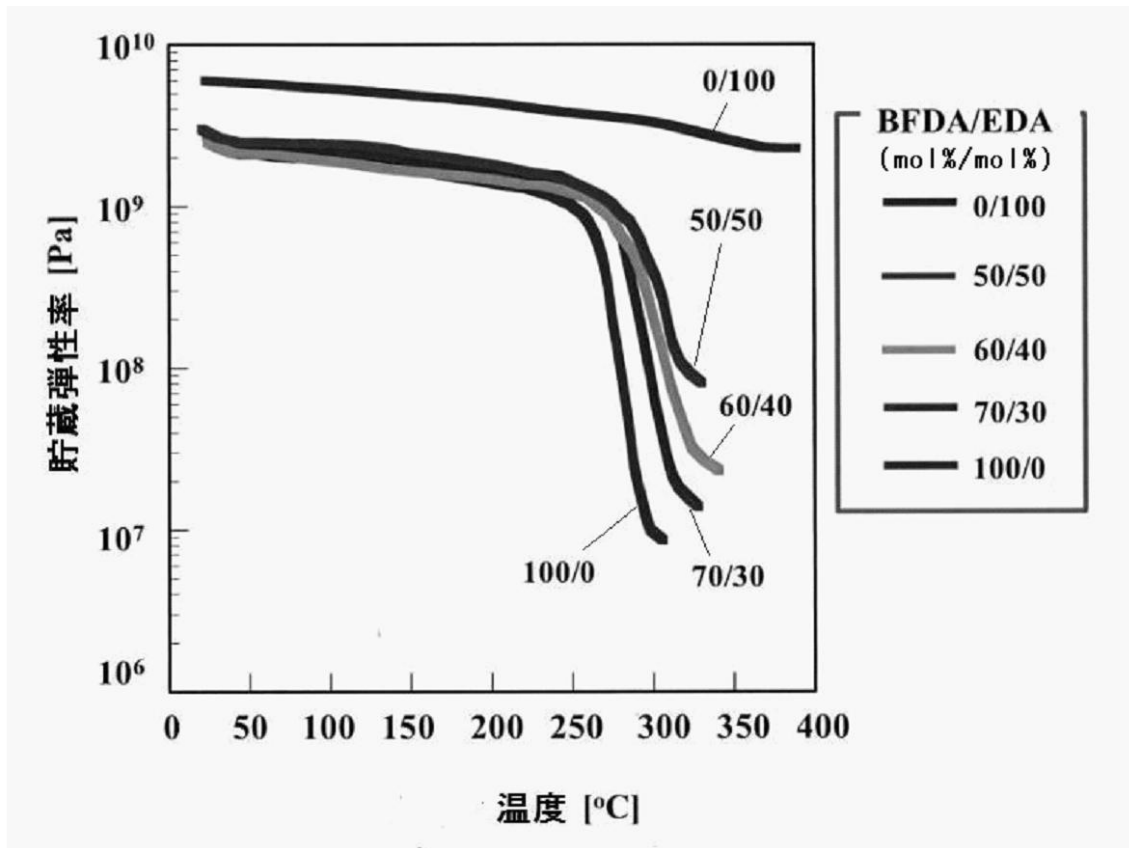
- 4,4'-bis((2,2,2-trifluoroethylidene)oxy)benzophenone derivative (10): $(\text{F}_3\text{C})_2\text{FC}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
- 4-((2,2,2-trifluoroethylidene)oxy)phenyl-4'-((2,2,2-trifluoroethylidene)oxy)phenyl ether derivative (11): $(\text{F}_3\text{C})_2\text{FC}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

The reaction conditions are:

- NMP, r.t., 6 h
- 60–300°C

The resulting polymers are poly(amide-imide)s with repeating units n and m .

【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 太一

大阪府堺市美原区木材通2丁目4番6号 日本フッソ工業株式会社内

Fターム(参考) 4J043 PA04 QB15 QB31 RA05 RA34 SA06 SA31 SA49 SA52 SA55
SA56 SB01 SB03 TA22 TB01 UA161 UA391 UB241 XA16