

(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2005-290317

(P2005-290317A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 79/04	C08L 79/04 Z	4J002
C08G 73/06	C08G 73/06	4J030
C08G 75/32	C08G 75/32	4J043
C08K 3/10	C08K 3/10	4L035
D01F 6/74	D01F 6/74 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-111046 (P2004-111046)
 (22) 出願日 平成16年4月5日(2004. 4. 5)

(71) 出願人 000003001
 帝人株式会社
 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
 (74) 代理人 100099678
 弁理士 三原 秀子
 (72) 発明者 豊開 真之
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内
 (72) 発明者 桑原 広明
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内
 (72) 発明者 松村 俊一
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内

最終頁に続く

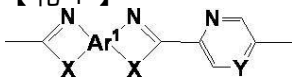
(54) 【発明の名称】 剛直系複素環高分子組成物

(57) 【要約】

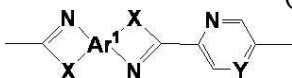
【課題】 引っ張り強度、圧縮強度ともに優れた組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(A)及びまたは(B)

【化1】



(A)



(B)

(XはO、S、NHいずれかを表しAr¹は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、YはN、CHのいずれかを表す。)

で表わされる繰り返し単位を有する0.5g/100mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した還元粘度が0.05～200dl/gである剛直系複素環高分子100重量部、およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、およびその誘導体1～150重量部とからなる剛直系複素環高分子組成物。

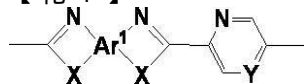
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

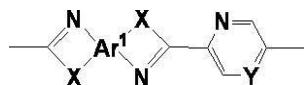
【請求項 1】

下記式 (A) 及びまたは (B)

【化 1】



(A)



(B)

10

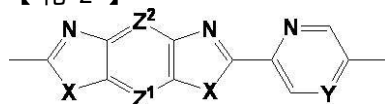
(XはO、S、NHいずれかを表し Ar^1 は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、YはN、CHのいずれかを表す。)

で表わされる繰り返し単位を有する0.5g/100mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した還元粘度が0.05～200dl/gである剛直系複素環高分子100重量部、およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属、およびその誘導体1～150重量部とからなる剛直系複素環高分子組成物。

【請求項 2】

上記式 (A) で表わされる繰り返し単位が下記式 (A-1)

【化 2】



(A-1)

20

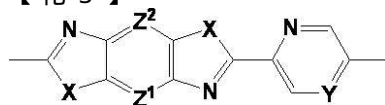
(XはO、S、NHいずれかを表し、Y、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立にN、CHのいずれかを表す。)

である請求項1記載の剛直系複素環高分子組成物。

【請求項 3】

上記式 (B) で表わされる繰り返し単位が下記式 (B-1)

【化 3】



(B-1)

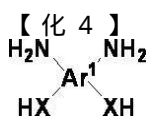
30

(XはO、S、NHいずれかを表し、Y、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立にN、CHのいずれかを表す。)

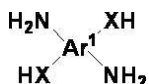
である請求項1記載の剛直系複素環高分子組成物。

【請求項 4】

下記式 (C)、(D)



(C)



(D)

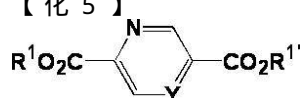
40

(XはO、S、NHいずれかを表し、 Ar^1 は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、また (C)、(D) は塩酸塩でも構わない。)

で表わされる芳香族アミン誘導体およびその塩酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、下記式 (E)

50

【化 5】



(E)

(R¹ , R¹ ' は各々独立に水素あるいは炭素数 6 ~ 20 の芳香族基を表し、 Y は N、C H のいずれかを表す。)

で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 種とを、

下記式 (1)

$$0.8 \quad (c + d) / e \quad 1.2 \quad (1)$$

10

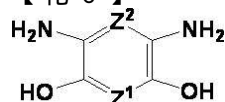
(上記式中 c は上記式 (C) で表される芳香族アミン誘導体、 d は上記式 (D) で表される芳香族アミン誘導体、 e は上記式 (E) で表される芳香族ジカルボン酸誘導体の各仕込みモル数である。)

を満足する割合で反応させ剛直系複素環高分子を生成し、得られた剛直系複素環高分子 100 重量部に対しアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属、およびその誘導体を 1 ~ 150 重量部加えることを特徴とする請求項 1 記載の剛直系複素環高分子組成物の製造方法。

【請求項 5】

上記式 (C) で表される芳香族アミン誘導体が

【化 6】

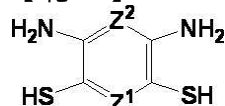


20

(Z¹ 、 Z² はそれぞれ独立に N、C H のいずれかを表す。)

あるいはその 2 塩酸塩、及びまたは

【化 7】



(Z¹ 、 Z² はそれぞれ独立に N、C H のいずれかを表す。)

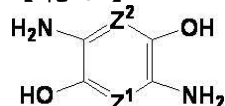
30

あるいはその 2 塩酸塩、である請求項 4 記載の剛直系複素環高分子組成物の製造方法。

【請求項 6】

(D) で表される芳香族アミン誘導体が

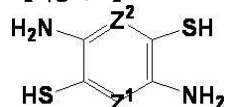
【化 8】



(Z¹ 、 Z² はそれぞれ独立に N、C H のいずれかを表す。)

あるいはその 2 塩酸塩、及びまたは

【化 9】



40

(Z¹ 、 Z² はそれぞれ独立に N、C H のいずれかを表す。)

あるいはその 2 塩酸塩、である請求項 4 記載の剛直系複素環高分子組成物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 記載の剛直系複素環高分子組成物から得られる成形体。

【請求項 8】

成型体が繊維で有る請求項 7 記載の成形体。

【請求項 9】

50

成型体がフィルムで有る請求項 7 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、剛直系複素環高分子組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アゾール系ポリマーは耐熱性、耐薬品性に優れたポリマーとして期待されており、ポリベンゾビスオキサゾール系化合物については広範な紹介例があるが（特許文献 1）、コン

10

ポジットや繊維などの成形体に関する検討はなされていない。

【特許文献 1】国際公開第 85 / 04178 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、剛直なベンゾビスアゾールの分子間イオン結合を導入し、引っ張り強度、圧縮強度ともに優れた組成物、およびそれからの成形体を提供するというものである。

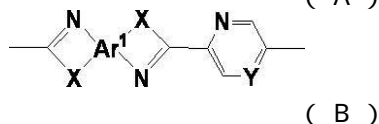
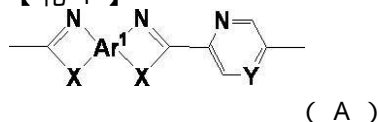
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は下記式（A）及びまたは（B）

20

【化 1】



（XはO、S、NHいずれかを表しAr¹は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、YはN、CHのいずれかを表す。）

で表わされる繰り返し単位を有する0.5g/100mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した還元粘度が0.05～200dl/gである剛直系複素環高分子100重量部、およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、およびその誘導体1～150重量部とからなる剛直系複素環高分子組成物である。

30

【発明の効果】

【0005】

本発明の組成物を構成するポリマーは剛直系複素環高分子の骨格中にピリジン環及びまたはピラジン環を導入したものであり、これにアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、およびその誘導体を加えた組成物とすることにより、機械特性、特に圧縮特性に優れた繊維、フィルム等の成形体を得ることができる。

40

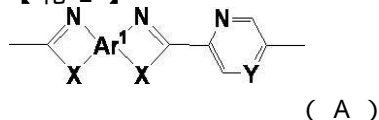
【発明を実施するための最良の形態】

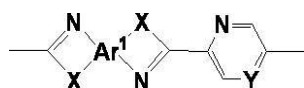
【0006】

< 剛直系複素環高分子組成物 >

本発明の剛直系複素環高分子組成物は下記式（A）及びまたは（B）

【化 2】





(B)

(X は O、S、NH いずれかを表し Ar^1 は炭素数 4 ~ 20 の 4 価の芳香族基を表わし、Y は N、CH のいずれかを表す)

で表わされる繰り返し単位を有する 0.5 g / 100 ml の濃度のメタンスルホン酸溶液で 25 にて測定した還元粘度が 0.05 ~ 100 dl / g である剛直系複素環高分子 100 重量部、およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属、およびその誘導体 1 ~ 150 重量部とからなる剛直系複素環高分子組成物である。

10

【 0007 】

剛直系複素環高分子 100 重量部に対するアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、およびその誘導体の好ましい比としては 0.0001 ~ 100 重量部、より好ましくは 0.001 ~ 30 重量部である。

【 0008 】

上記式 (A) および (B) において、 Ar^1 は炭素数 4 ~ 20 の 4 価の芳香族基であり、1 ~ 2 個の窒素原子を含んでも良い。

【 0009 】

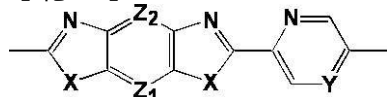
上記式 (A) および (B) において、 Ar^1 の芳香族基、およびピリジン環またはピラジン環は、その水素原子のうち 1 つまたは複数がそれぞれ独立に、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数 6 ~ 10 の芳香族基で置換されていてもよい。

20

【 0010 】

上記式 (A) で表わされる繰り返し単位のなかで好ましいものとしては以下の (A - 1)

【 化 3 】



(A - 1)

(X は O、S、NH いずれかを表し、Y、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に N、CH のいずれかを表す。)

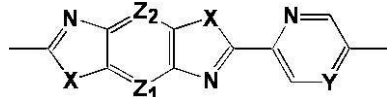
で表わされる繰り返し単位が挙げられる。

30

【 0011 】

上記式 (B) で表わされる繰り返し単位のなかで好ましいものとしては以下の (B - 1)

【 化 4 】



(B - 1)

(X は O、S、NH いずれかを表し、Y、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に N、CH のいずれかを表す。)

で表わされる繰り返し単位が挙げられる。

40

【 0012 】

上記式 (A - 1)、(B - 1) 中、X は O、S、NH いずれかを表し、好ましくは S あるいは O のいずれかひとつから選ばれるものである。上記式 (A)、(B) 中、Y、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に N、CH いずれかから選ばれるものである。

【 0013 】

50

本発明の剛直系複素環高分子の還元粘度は $0.5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ の濃度のメタンスルホン酸溶液で 25 にて測定した値が $0.05 \sim 200 \text{ dl} / \text{g}$ の範囲のものである。

本発明の剛直系複素環高分子の還元粘度の好ましい範囲は 1.0 以上 100 以下、さらに好ましくは 10 以上 80 以下である。

【0014】

さらに本発明の剛直系複素環高分子には、必要に応じて、各種の副次的添加物を加えていろいろな改質を行うことが出来る。副次的添加物の例としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、静電剤、離型剤、可塑剤、香料、抗菌・抗カビ剤、核形成剤、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤等その他類似のものが挙げられる。

【0015】

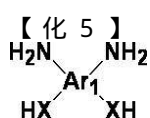
10

(本発明の全芳香族縮合系高分子の製造方法について)

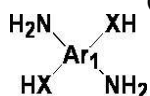
上記の如き全芳香族縮合系高分子 (A) および (B) は、本発明に従って次の方法によって良好な生産性で工業的に製造することができる。

すなわち下記式 (C)、(D)

【0016】



(C)



20

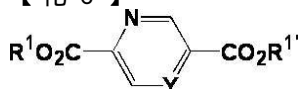
(D)

(上記式 (C)、(D) において、X は O、S、NH いずれかを表し、 Ar^1 は炭素数 4 ~ 20 の 4 価の芳香族基を表わし、また (C)、(D) は塩酸塩でも構わない。)

で表わされる芳香族アミン誘導体およびその塩酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 種と、下記式 (E)

【0017】

【化6】



30

(E)

(R^1 , $\text{R}^{1'}$ は各々独立に水素あるいは炭素数 6 ~ 20 の芳香族基を表す。)

で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 種とを反応させる方法が挙げられる。

【0018】

上記式 (C)、(D) における Ar^1 は全芳香族アゾールの組成に関して説明した Ar^1 と同じであり、また、一般式 (E) における R^1 , $\text{R}^{1'}$, は各々独立に、水素あるいは炭素数 4 ~ 20 の 1 価の芳香族基を表わし、芳香族基の具体例はフェニレン基、ナフタレン基、ピフェニレン基、イソプロピリデンジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基等である。これらの芳香族基の水素原子のうち 1 つまたは複数が各々独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等で置換されていてもよい。

40

【0019】

また上記式 (E) におけるピリジン環またはピラジン環は、その水素原子のうち 1 つまたは複数がそれぞれ独立に、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキ

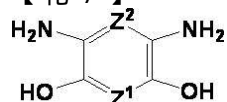
50

シル基等の炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数 6 ～ 10 の芳香族基で置換されていてもよい。

上記式 (C) で表される芳香族アミン誘導体が

【0020】

【化7】

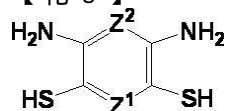


(Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に N、CH のいずれかを表す。)

あるいはその 2 塩酸塩、及びまたは

【0021】

【化8】



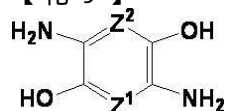
(Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に N、CH のいずれかを表す。)

あるいはその 2 塩酸塩であることが好ましい。

また (D) で表される芳香族アミン誘導体が

【0022】

【化9】

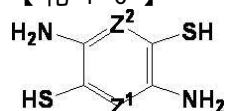


(Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に N、CH のいずれかを表す。)

あるいはその 2 塩酸塩、及びまたは

【0023】

【化10】



(Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に N、CH のいずれかを表す。)

あるいはその 2 塩酸塩、であることが好ましい。

【0024】

各モノマー (反応成分) のモル数が上記数式 (1)

下記数式 (1)

$$0.8 \leq (c + d) / e \leq 1.2 \quad (1)$$

(上記式中 c は上記式 (C) で表される芳香族アミン誘導体、d は上記式 (D) で表される芳香族アミン誘導体、e は上記式 (E) で表される芳香族ジカルボン酸誘導体の各仕込みモル数である。)

を同時に満たすことが好ましい ($(c + d) / e$ が 0.8 より小さい場合や 1.2 より大きい場合には、重合度の十分なポリマーを得ることが困難である場合がある。 ($(c + d) / e$ の下限としては、0.9 以上が適当であり、より好ましくは 0.93 以上、さらに好ましくは 0.95 以上である。また、 ($(c + d) / e$ の上限としては、1.1 以下が適当であり、より好ましくは 1.07 以下、さらに好ましくは 1.05 以下である。従って、本発明における ($(c + d) / e$ の最適範囲は $0.95 \leq (c + d) / e \leq 1.05$ といえる。)

【0025】

(C)、(D) はそれぞれ単独で用いても、併用してもよく、(C) : (D) のモル比は 0 : 100 ~ 100 : 0 の任意の比率で適宜選択できる。

【0026】

10

20

30

40

50

反応は、溶媒中で行う反応、無溶媒の加熱溶融反応のいずれも採用できるが、例えば、後述する反応溶媒中で攪拌下に加熱反応させるのが好ましい。反応温度は、50 から 500 が好ましく、100 から 350 がさらに好ましい。50 より温度が低いと反応が進まず、500 より温度が高いとあるいは分解等の副反応が起こりやすくなるためである。反応時間は温度条件にもよるが、通常は1時間から数十時間である。反応は加圧下から減圧下で行うことができる。

【0027】

反応は、通常、無触媒でも進行するが、必要に応じてエステル交換触媒を用いてもよい。本発明で用いるエステル交換触媒としては三酸化アンチモンといったアンチモン化合物、酢酸第一錫、塩化錫、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジアセテートと

10

【0028】

反応に際しては、必要に応じて溶媒を用いることが出来る。好ましい溶媒としては1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、りん酸、ポリりん酸等を挙げることが出来るがこれに限定されるものではない。

20

【0029】

剛直系複素環高分子の分解及び着色を防ぐため、反応は乾燥した不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

【0030】

このようにして製造される剛直系複素環高分子の還元粘度は、0.5 g / 100 ml の濃度のメタンスルホン酸溶液で25 にて測定した値が0.05 ~ 200 dl / g の範囲のものである。本発明の剛直系複素環高分子の還元粘度の好ましい範囲は1.0以上100以下、さらに好ましくは10以上80以下である。

【0031】

(金属、およびその誘導体)

30

本発明で使用されるアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、およびその誘導体としては有機系窒素化合物と錯体を形成する金属塩が好ましく利用できる。具体的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、第4周期、第5周期、第6周期の遷移金属のハロゲン化塩、水酸化物、炭酸水素化物、一酸化炭素塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化ホウ素塩、安息香酸塩、リン酸水素化物、ビスフェノール、フェノールの塩等及びこれらの水和物が挙げられさらに具体的には塩化リチウム、塩化第2銅、塩化コバルト等が挙げられるがこれに限定されるものではない。またこれらを併用しても構わない。

【0032】

40

本発明で使用される金属、およびその誘導体はポリマーユニット1モルにつき0.1 ~ 10モルが好ましく利用できる。0.01モルより少ないと目的の物性の発現が期待されず10モルより多いと成形性が低下するほか成型品の物性が低下する恐れが有る。

【0033】

(ポリマーと金属、およびその誘導体の混練方法)

上記の手段にて得られたポリマーと金属、およびその誘導体とは従来既知のいかなる方法によっても混練する事が出来、1軸ルーダー、2軸ルーダー、ホモジナイザー等従来既知の混練装置を用いることが出来る。またポリマーの反応前にあらかじめ上記金属、およびその誘導体を重合溶媒に添加し重合を行う事も好ましく利用できる。

【0034】

50

また湿式、ドライジェット紡糸工程で洗浄浴に金属塩等の、金属およびその誘導体を溶解させ用いることも好ましく利用できる。

【実施例】

【0035】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによっていささかも限定されるものではない。なお、以下の実施例における各測定値は次の方法により求めた値である。

(1)還元粘度：0.5 g / 100 ml の濃度のメタンスルホン酸溶液で25 にて測定した値である。

(2)機械特性：オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機1225Aにより結節強度および引っ張り強度を求めた。結節強度 / 引っ張り強度：結節強度を引っ張り強度で割った値で繊維の当方性の指標とした。

【0036】

< 参考例1 > (モノマーの合成)

4, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ベンゼンジオール二塩酸塩7重量部を、窒素で脱気した水33重量部に溶解した。ピリジンジカルボン酸5.347重量部を、1M水酸化ナトリウム水溶液64重量部に溶解し窒素で脱気した。4, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ベンゼンジオール二塩酸塩水溶液を、ピリジンジカルボン酸二ナトリウム塩水溶液に10分間かけて滴下し、4, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ベンゼンジオール / ピリジンジカルボン酸塩の白色沈殿を形成させた。この際、反応温度は90 に維持した。得られた塩を、ろ過し、窒素で脱気した水3000重量部に分散混合し、再度ろ過を行った。この分散混合、ろ過操作を3回繰り返し行った。

【0037】

< 参考例2 >

参考例1にて得られた4, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ベンゼンジオールのピリジンジカルボン酸塩13.1重量部にポリりん酸43.3重量部、5酸化りん15.0重量部、塩化スズ0.1重量部を加え80 にて1時間攪拌混合した。その後2時間かけ150 に昇温し150 にて6時間攪拌を行った。その後1時間かけて200 に昇温し200 にて1時間反応を行った。得られたポリマーの還元粘度は36 dl / gであった。

【0038】

< 参考例3 >

参考例1にて得られた4, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ベンゼンジオールのピリジンジカルボン酸塩13.1重量部にポリりん酸43.3重量部、5酸化りん15.0重量部、塩化スズ0.1重量部に塩化リチウム1.82重量部を用いたほかは参考例2と同様の操作を行った。得られたポリマーの還元粘度は40 dl / gであった。

【0039】

[実施例1]

参考例2にて得られたポリマードープを孔径0.5 mm、孔数1個のキャップを用いドープ温度を180 に保ち、2.0 / min でイオン交換水の凝固浴に押し出した。キャップ面と凝固浴との距離は20 cmとした。押し出した繊維は100 m / min にて塩化リチウムの10 wt % 水溶液からなる水洗浴中で巻き取り、3時間水溶液中で洗浄を行いフィラメントを得た。

【0040】

[実施例2]

水洗浴に10 wt % の塩化第二銅を用いたほかは実施例1と同様の操作を行った。

【0041】

[実施例3]

参考例3にて得られたポリマードープを用い200 m / min で巻き取ったほかは実施例1と同様の操作を行った。

【0042】

10

20

30

40

50

[比較例 1]

参考例 2 にて得られたポリマードープを用い、50 m / min でイオン交換水の洗浄浴に巻き取ったほかは実施例 1 と同様の操作を行った。

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

	引っ張り強度 g / d e	結節強度 g / d e	結節強度／引っ 張り強度
実施例 1	1 1	4 . 0	0 . 3 6
実施例 2	4 . 0	2 . 0	0 . 5
実施例 3	1 5	4 . 1	0 . 2 7
比較例 1	1 5	3 . 7	0 . 2 4

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CM011 CM021 CM031 CN061 DD026 DD056 DD076 DE016 DE046 DE206
DE216 DF026 DF036 DG036 DG046 DH046 DK006 EG016 EG076 EJ026
EJ036 GK01
4J030 BA34 BC12 BE04 BF09 BG30 BG31
4J043 QB21 QB41 QB45 QB48 RA42 RA52 RA57 SA06 SA71 TA12
UA121 UA362 XA34 XA35 YB05 ZA31 ZB04 ZB11
4L035 EE08 EE20 HH01 MD07