

(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2004-231875

(P2004-231875A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 73/22

C08J 5/18

// C08L 79:06

F I

C08G 73/22

C08J 5/18

C08L 79:06

C F G

テーマコード (参考)

4 F O 7 1

4 J O 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-24406 (P2003-24406)

(22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 阿部 幸浩

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小長谷 重次

東京都中央区日本橋小網町17番9号 東

洋紡績株式会社東京支社内

(72) 発明者 柿本 雅明

神奈川県横浜市港南区笹下六丁目5番8号

(72) 発明者 鶴原 壽

滋賀県大津市堅田二丁目7番60号

(72) 発明者 田口 裕朗

大阪府高槻市高見台16番5号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリベンゾオキサゾールフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】縦方向と横方向の力学特性バランスが優れ、また厚みむらの少ない高強度、高弾性率、高耐熱性を有するポリベンゾオキサゾールフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】イミド基に対してオルト位に置換または無置換の-OH基を持つフェニレン基を有するポリイミドの溶液を基板上にフィルム状にキャストした後、加熱処理することによりオキサゾール環を形成することを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルムの製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

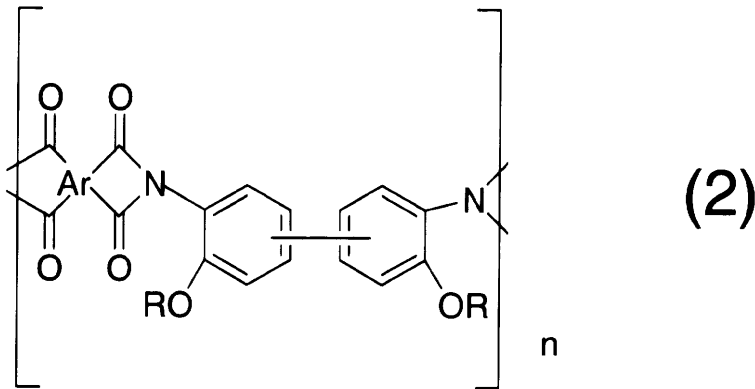
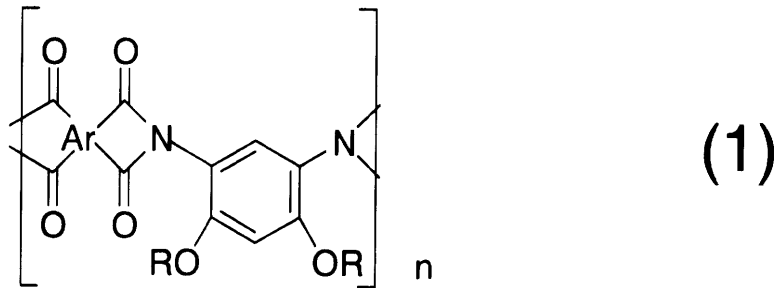
## 【請求項 1】

イミド基に対してオルト位に置換および／または無置換の－OH基を持つフェニレン基を有するポリイミドを200～600℃で加熱処理してベンゾオキサゾール環を生成することによって得られることを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルム。

## 【請求項 2】

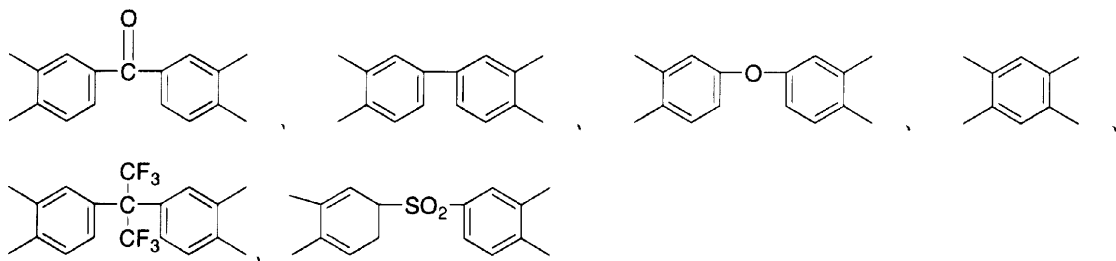
ポリイミドが下記一般構造式(1)および／または(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載のポリベンゾオキサゾールフィルム。

## 【化 1】



但し、Arは下記一般構造式の基から選ばれる1種または2種以上の基であり、Rは水素原子、アシル基、シリル基、アルキル基、アラルキル基から選ばれる基である。

## 【化 2】



## 【請求項 3】

請求項1に記載のポリイミドを溶媒に溶解した溶液を基板上にキャストしてフィルムを形成した後、200～600℃に加熱処理することによりオキサゾール環を形成することを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルムの製造方法。

## 【請求項 4】

請求項2に記載のポリイミドを溶媒に溶解した溶液を基板上にキャストしてフィルムを形成した後、200～600℃に加熱処理することによりオキサゾール環を形成することを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルムの製造方法。

## 【請求項 5】

縦方向と横方向の引張強さの比が 0.80 以上であり、縦方向と横方向の引張弾性率の比が 0.80 以上であり、かつ厚みむらが 5 % 以下であることを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルム。

## 【請求項 6】

縦方向と横方向の引張強さの比が 0.80 以上であり、縦方向と横方向の引張弾性率の比が 0.80 以上であり、かつ厚みむらが 5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリベンゾオキサゾールフィルム。

## 【請求項 7】

縦方向と横方向の引張強さの比が 0.80 以上であり、縦方向と横方向の引張弾性率の比が 0.80 以上であり、かつ厚みむらが 5 % 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリベンゾオキサゾールフィルム。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は高耐熱性、高強度・高弾性率高分子シートを製造する技術、特に、低誘電率のポリベンゾオキサゾールの均一なフィルムを製造するプロセスに関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

ポリベンゾオキサゾールは剛直高分子いわゆる液晶性高分子であるので、その溶液は流動方向に分子鎖が配向しやすく、一旦配向すると分子鎖がランダムな向きに変わるまで時間が長いかかるといった性質から高度に 1 軸配向した高強度・高弾性率繊維を製造することができる。一方、フィルムに加工する場合には、米国特許第 4487735 号に記載されている流延法で高強度・高弾性率のフィルムが得られることが知られている。この製膜法ではポリマー溶液（以後ドープとも表現する）が押し出され伸長された方向（縦方向：マシン・ダイレクション：MD）とその直角方向（横方向：トランスバース・ダイレクション：TD）の力学特性の差が大きくこれを改善しようとする試みがある。すなわち、Robert R. Luise 編「Applications of High Temperature Polymers」CRC Press 1997 年の第 3 章に記載されているように、吐出方向およびドローダウン方向に分子が配向するために、横方向に引っ張ると裂け易いフィルムになってしまう。そこで、米国特許第 2898924 号では、ブロー成形法により 2 軸延伸することで薄いフィルムを製造する技術が開示されている。さらに米国特許第 4939235 号では、フィルムの表裏で異なる方向に配向させて力学特性の異方性を一段と改善する試みがなされている。 20 30

## 【0003】

また、ポリベンゾオキサゾールの従来 of の重合方法は以下のとおりである。例えば Wolf 等の「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第 4703103 号（1987 年 10 月 27 日）、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許 4533692 号（1985 年 8 月 6 日）、「Liquid Crystalline Poly(2,6-Benzothiazole) Composition, Process and Products」米国特許第 4533724 号（1985 年 8 月 6 日）、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第 4533693 号（1985 年 8 月 6 日）、Evers の「Thermooxidatively Stable Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobisthiazole Polymers」米国特許第 4539567 号（1982 年 11 月 16 日）、Tasi 等の「Method for making Heterocyclic Block Copolymer」米国特許第 45784 40 50

32号(1986年3月25日)、などに記載された方法で合成できる。すなわちAAモノマーとBBモノマーとを等モル用いて不活性ガス雰囲気下、濃硫酸、メタンスルホン酸、ポリリン酸等の鉱酸中で加熱して脱水縮重合することにより得られる。

#### 【0004】

以上の成型方法は、米国特許第4703103号に記載の方法で重合したポリベンゾオキサゾールのポリリン酸などを溶媒とした溶液を用いて成形するものである。いずれも剛直性高分子の高濃度溶液が光学異方性すなわち液晶相構造を有し、加工時のせん断粘度が比較的低下する特性に着目して開発されている。しかし、光学異方性溶液からフィルムを製造した場合、フィルムのMDおよびTD方向の力学特性のバランスをとる事が難しい。このような問題点を解決する発明として特開平9-118758号公報に開示されているようなダイ押し出しまでを光学異方性相で実施し、ダイ押し出し後に組成変化もしくは温度変化により等方化する製膜方法が開示されている。ポリベンザゾールポリマーの製膜においても同様の製膜は原理的には可能であるが、等方相転化可能なドーパ組成の調整が非常に困難であるためか実用化に至っていない。

10

#### 【0005】

また、非等方性溶液(光学異方性溶液ともいう)から成形されたフィルムは液晶のポリドメイン構造に由来する配向斑が認められる為に、不均質な欠点があるフィルムしか得られない。このような欠点を解消する方法の1つとして低濃度溶液から加工する方法がある。低濃度溶液をスピコート法で製膜することで薄い透明な膜を得ることができる。例えば、L. A. CintaveyらがJournal of Applied Polymer Science, Vol. 76, pp1448-1456 (2000年)に0.5%ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾールポリマーのメタンスルホン酸溶液を用いてシリコンウエハー上にポリベンザゾール薄膜を形成し、その光学特性を調べている。しかし、この方法では加工費が非常に高価になるという問題がある。

20

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

米国特許第4487735号

##### 【特許文献2】

米国特許第2898924号

##### 【特許文献3】

米国特許第4939235号

##### 【特許文献4】

米国特許第4703103号

##### 【特許文献5】

米国特許第4533692号

##### 【特許文献6】

米国特許第4533724号

##### 【特許文献7】

米国特許第4533693号

##### 【特許文献8】

米国特許第4539567号

##### 【特許文献9】

米国特許第4578432号

##### 【特許文献10】

米国特許第4703103号

##### 【特許文献11】

特開平9-118758号公報

##### 【特許文献12】

米国特許第4898924号

##### 【非特許文献1】

30

40

50

Robert R. Luise 編、「Applications of High Temperature Polymers」CRC Press、第3章(1997年)

【非特許文献2】

L. A. Cintavey 等、Journal of Applied Polymer Science, Vol. 76, pp1448-1456 (2000年)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の如き力学特性の異方性および厚みのむらが少ない均質で高強度・高耐熱性を有するポリベンゾオキサゾールフィルムを提供することを目的とする。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、ポリベンゾオキサゾールの前駆体としてイミド基に対してオルト位に置換および／または無置換の-OH基を持つフェニレン基を有するポリイミドが汎用有機溶媒に可溶であり、このポリマー溶液をキャストし脱溶媒することで均質なフィルムに成形できること、さらにこのポリイミドフィルムを高温で加熱処理すると閉環反応によりオキサゾール環を形成することを見出し、この方法によれば等方性に優れ厚みむらが少ないポリベンゾオキサゾールフィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

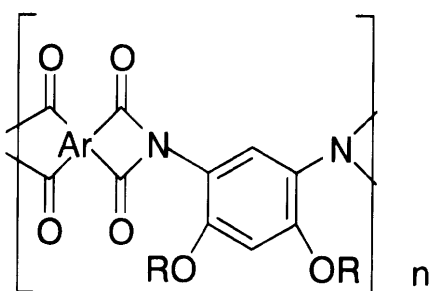
【0009】

すなわち、本発明は、イミド基に対してオルト位に置換および／または無置換の-OH基を持つフェニレン基を有するポリイミドを200～600℃で加熱処理してベンゾオキサゾール環を生成することによって得られることを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルムである。

【0010】

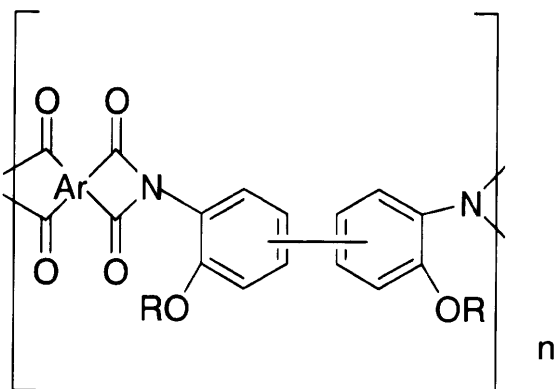
好ましい態様は、ポリイミドが下記一般構造式(1)および／または(2)で表されることを特徴とする前記のポリベンゾオキサゾールフィルムである。

【化3】



(1)

30



(2)

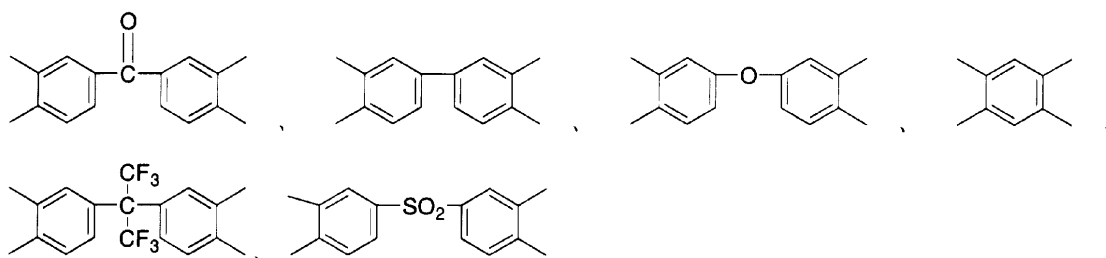
40

但し、Arは下記一般構造式より選ばれる1種または2種類以上の基であり、Rは水素原

50

子、アシル基、シリル基、アルキル基、アラルキル基から選ばれる基である。

【化 4】



10

【0011】

また、本発明は前記のポリイミドの溶液を基板上にキャストしてフィルムを形成した後、200～600℃に加熱処理することによりオキサゾール環を形成することを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルムの製造方法である。

また、本発明は縦方向と横方向の引張強さの比が0.80以上であり、縦方向と横方向の引張弾性率の比が0.80以上であり、かつ厚みむらが5%以下であることを特徴とするポリベンゾオキサゾールフィルムである。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明におけるポリイミドは、イミド基に対してオルト位に置換および／または無置換の-OH基を持つフェニレン基を有するポリイミドであり、具体的には、例えば前記一般構造式(1)または／および(2)に示されるポリイミドが挙げられる。

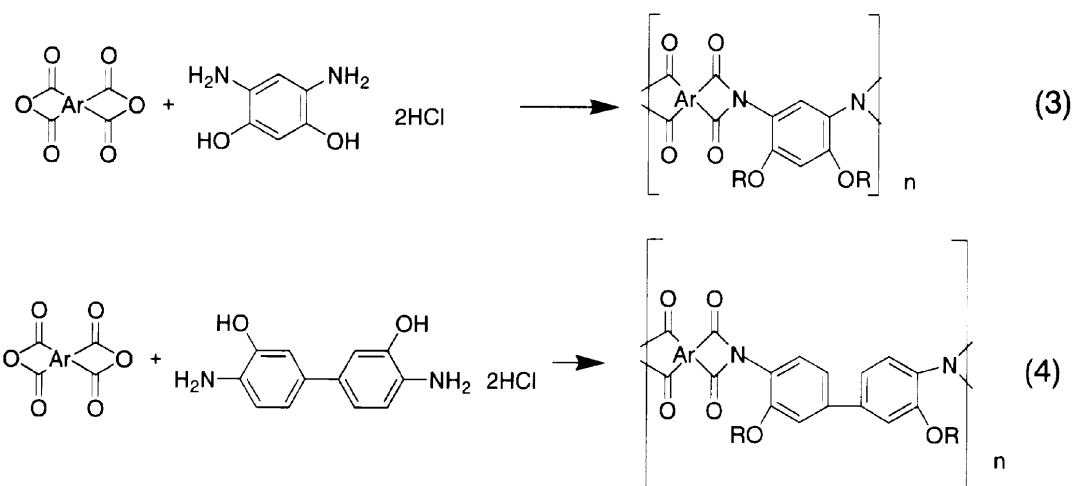
20

【0013】

前記ポリイミドは、例えば下記の一般反応式(3)または(4)で示されるように酸無水物と4,6-ジアミノレゾルシノールまたは3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルまたは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと有機溶媒中で不活性ガス雰囲気下で加熱することにより得られる。

【0014】

【化 5】



30

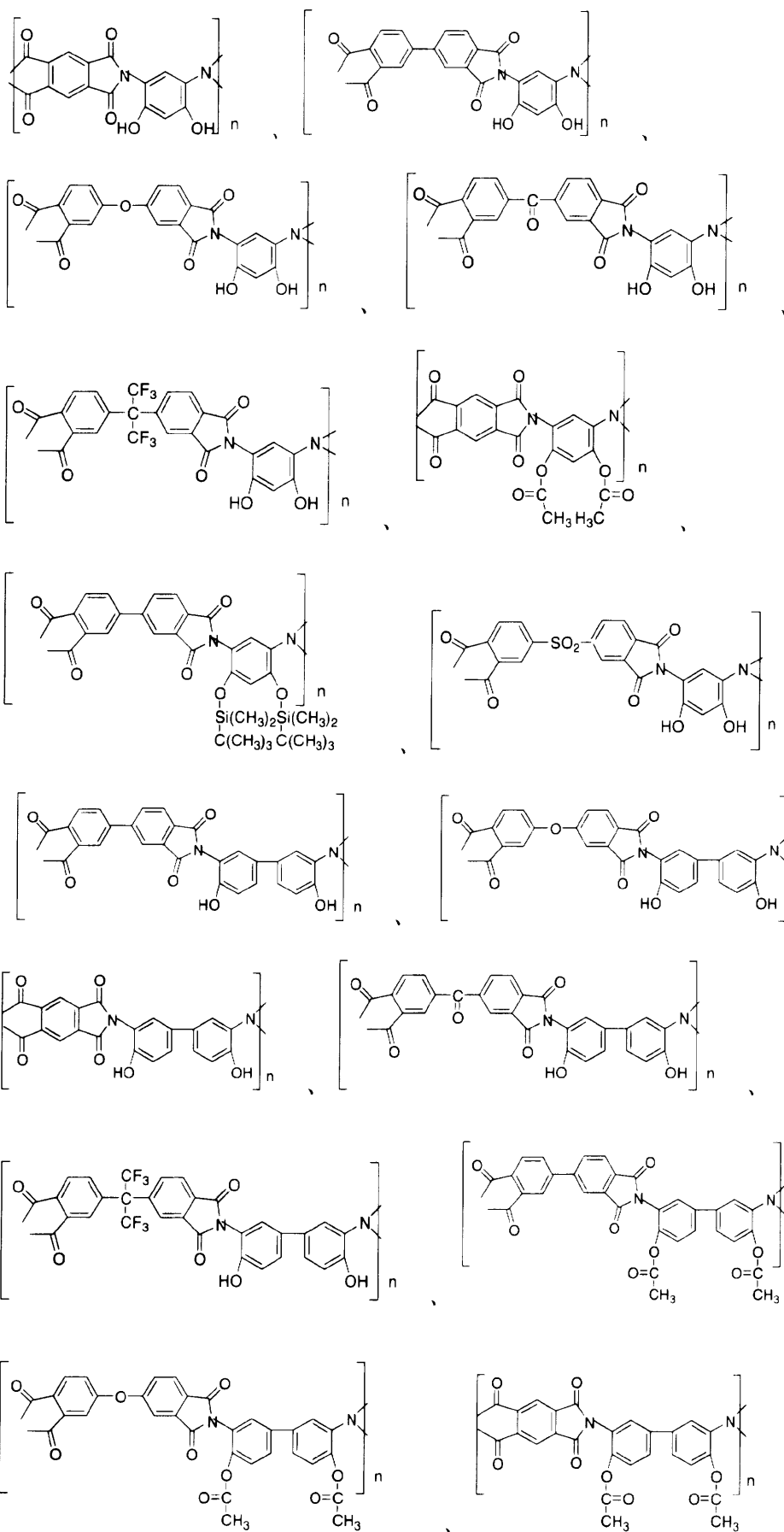
40

【0015】

前記一般構造式(1)、(2)式で示される本発明に用いるポリイミドの例としては、以下の化合物が挙げられるが、ここに例示した化合物だけに制限されるものではない。

【化 6】

50

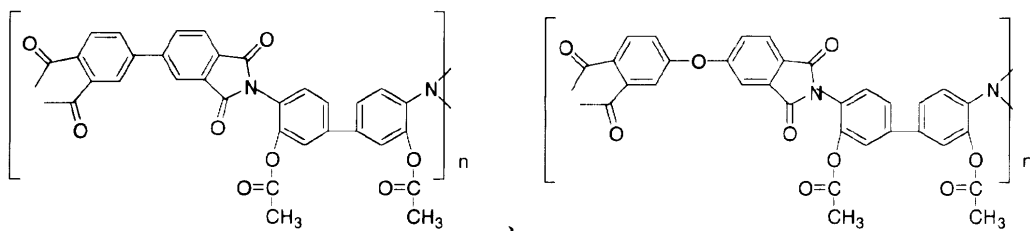
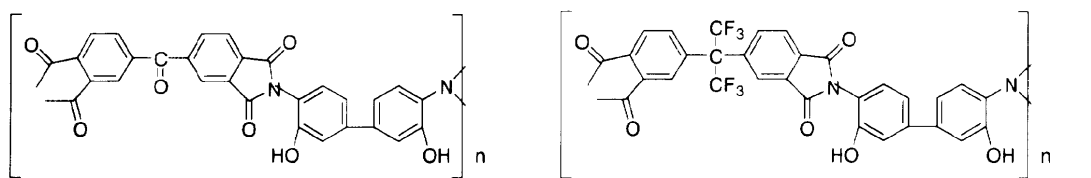
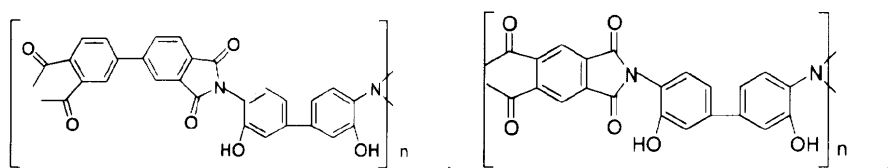
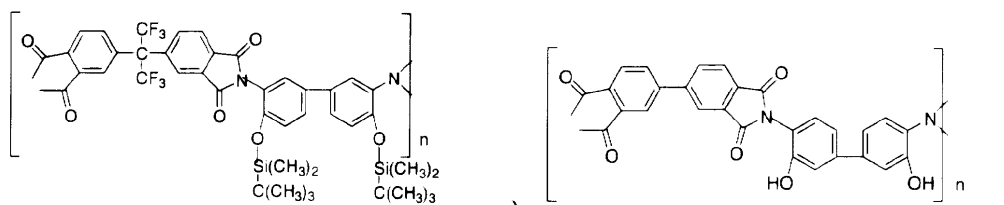
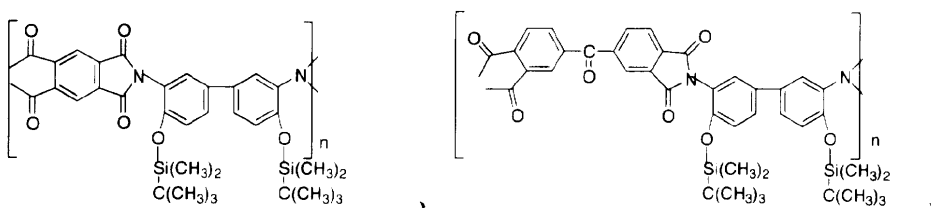
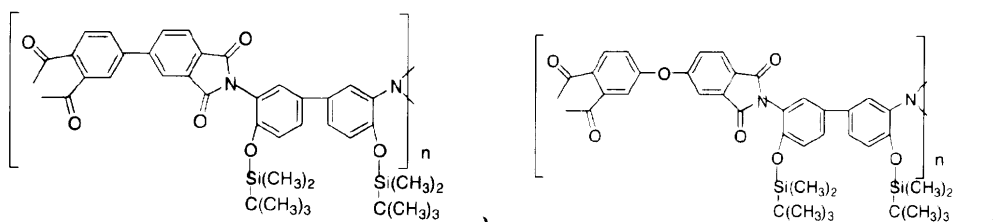
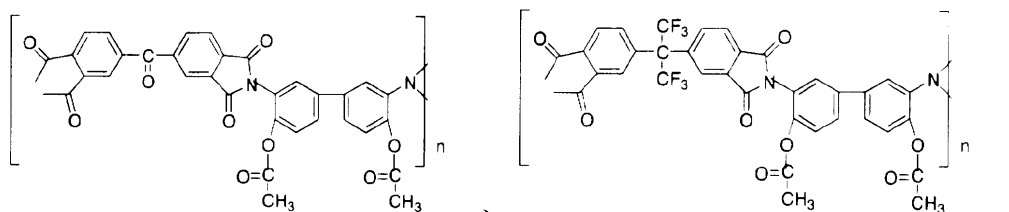


10

20

30

40



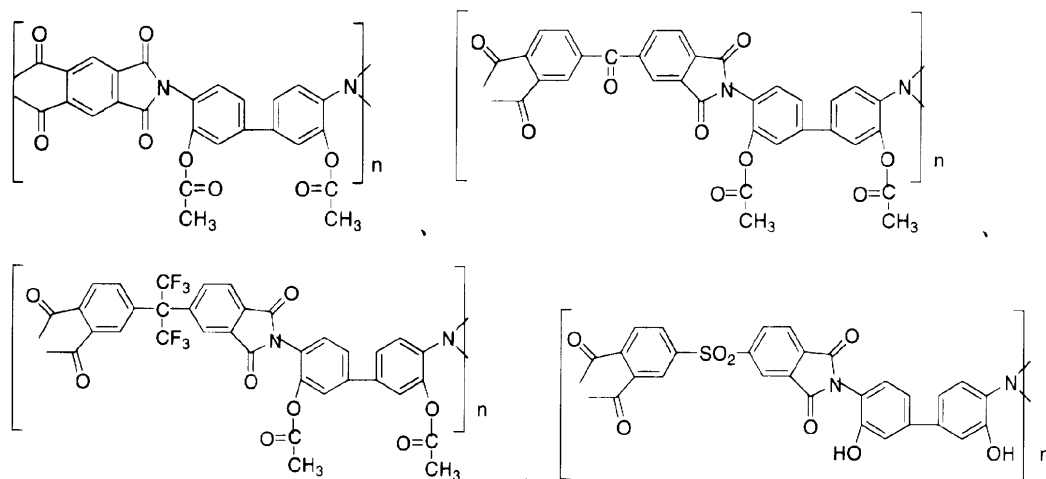
10

20

30

40





10

## 【0016】

ポリイミドを合成する際に用いる溶媒としては、例えばN-メチルピロリドンおよびN,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド基を有するアミド溶媒、またはピリジン、テトラヒドロフラン等の汎用溶媒が挙げられる。また、ジクロロベンゼン、ジブロモベンゼン等の溶媒を1～50容積%混合して使用することもできる。これらの溶媒は、蒸留精製後使用される。また、ピリジン以外の溶媒を使用する場合は必要によりピリジン、トリエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物を添加しても良い。反応温度は、溶媒の沸点により決まるが、100℃以上、好ましくは130℃以上、より好ましくは150℃～200℃で反応させる。

20

## 【0017】

本発明においてポリイミド溶液をキャストする方法としては、前記のポリイミドを前記反応後、ポリイミドを分離してから再び溶媒に溶解し、その溶液を基板上にキャストする方法が挙げられる。反応溶液からのポリイミドの分離は水または貧溶媒中へ滴下処理することにより行い、更に精製を行った後溶媒を除去する方法等で行う。また、反応終了後、再沈等の精製処理を行うこと無しに反応液をそのまま基板上にキャストしても構わない。前記反応の溶媒と同一溶媒で加工の方が工程が省略できて経済的であり好ましい。本発明では重合されたポリマー溶液から一旦ポリマーを分離することなく、そのままキャストする方法、または溶媒を加えて希釈してからキャストする方法が好ましい。この際の溶媒としては、特にN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドが好ましい。

30

## 【0018】

本発明に用いるポリイミド溶液をキャストするための基板としては、ガラス、フッ素系樹脂、アルミニウム、鉄、ステンレス等の素材からなる板、シート、フィルム等が挙げられる。

## 【0019】

基板上にキャストしたポリイミド溶液の溶媒は、常圧または減圧下で加熱することにより除去する。この脱溶媒の際にはポリイミドフィルムが著しく収縮するため、金属等で作られたフレームに固定する方法を利用しても良い。尚、溶媒の除去は、高温で急激に乾燥除去すると内部にクラック等の微細な欠点を生じることがあるため、常温で風乾するか、もしくは緩やかな熱風方式が好ましい。この時の乾燥は真空下で行うこともできる。

40

## 【0020】

溶媒の除去は、ポリイミドが不溶である溶媒（非溶媒ともいう）と接触させて除くことも可能である。非溶媒は、液相であっても気相であっても良い。また、溶媒を蒸発または抽出して凝固させても良い。ポリアミドの非溶媒としては、水、メタノール、エタノール等のアルコールやグリコール等が上げられる。

50

## 【0021】

本発明においてポリイミド溶液をキャストする方法としては、ポリイミド溶液をダイから押し出し、ロールまたはエンドレスベルトに引き取ることもできる。キャストしたフィルム状のポリイミドあるいはポリイミド溶液は延伸することもできる。

工程が比較的簡便であるのは、円周状のスリットダイから押し出してブロー延伸する方法である。例えば米国特許第4898924号のような方法が適している。このブロー延伸では吐出方向へのドローダウンと吐出されたチューブの周方向への膨張により2軸延伸が達成される。この際に、チューブの内側にも凝固液を入れて製膜する事がより好ましい。この際に、熱風等で溶剤を蒸発させるか、またはチューブの内側および外側に凝固液を入れて凝固、製膜する事がより好ましい。

10

## 【0022】

さらに、ポリイミド溶液をキャストするための基板として可撓性高分子フィルムを支持体フィルムとして用いることができる。スリットダイから押し出されたポリイミド溶液と支持体フィルムと一体化して、一体化した支持体フィルム積層体をテンタークリップで挟み延伸する方法も好ましい。支持体フィルムはポリアミド溶液の両側面に一体化してもよく、片面だけを張り合わせてもよい。両面を張り合わせた場合には、キャスト後に少なくとも片側の支持体フィルムを引き剥がしポリアミド溶液から溶媒を除去する必要がある。

## 【0023】

この方法に好適な、可撓性高分子フィルムとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂等からなるフィルムおよびこれらの多層成形フィルムなどを利用することができる。

20

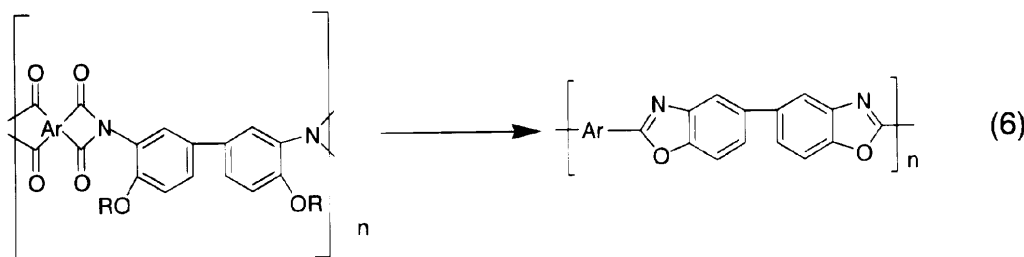
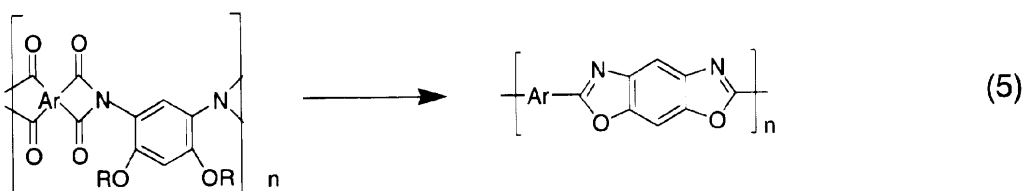
## 【0024】

本発明においては、基板上にキャストしたポリイミドは加熱処理することによりポリベンゾオキサゾールに転換する必要がある。例えば、一般構造式(1)のポリイミドは下記一般反応式(5)によって、一般構造式(2)のポリイミドは下記一般反応式(6)によって閉環反応を行いポリベンゾオキサゾールに転換する。

## 【0025】

## 【化9】

30



40

## 【0026】

本発明におけるポリイミドの加熱処理は、200～600℃で1分間以上行う。好ましくは300～500℃で行う。加熱処理の温度が高すぎると副反応が起こり力学特性等が低下する。また、加熱処理温度が低すぎると閉環反応が極めて遅く目的のポリベンゾオキサゾールが得られない。加熱処理は不活性気体の雰囲気で行う方が副反応による力学特性等

50

が低下が少なく好ましい。

加熱処理を施した後、フィルムを基板から注意深く剥がす。この時、基板が鉄、アルミニウム等の場合は塩酸、硫酸等の希薄な酸に浸して基板を溶解して取り除いてもよい。この場合、この後、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の塩基性水溶液で中和後、水などでフィルムを洗浄した後乾燥することが好ましい。

#### 【0027】

この洗浄後の乾燥の際にもフィルムが著しく収縮するため、金属等で作られたフレームに固定して乾燥する方法が好ましい。乾燥は、高温で急激に乾燥すると内部に微細なクラック等の欠点を生じることがあるため、常温で風乾もしくは緩やかな熱風で乾燥する方法が好ましい。減圧下で乾燥しても良い。乾燥されたフィルムは弾性率が高い強固なフィルムになるが、さらに内部の分子の配列を整えるために、100℃以上の温度で熱処理することが好ましい。熱処理を行うと弾性率を高くでき、水分率を低下できる。

10

#### 【0028】

本発明で製造されたポリベンゾオキサゾールフィルムは、縦方向と横方向の力学特性のバランスが良く、また厚みむらが少ない。

本発明によれば縦方向と横方向の引張強さの比が0.80以上であり、縦方向と横方向の引張弾性率の比が0.80以上であり、かつ厚みむらが5%以下であるポリベンゾオキサゾールフィルムが得られる。縦方向と横方向の引張強さの比が0.80以上であり、かつ縦方向と横方向の引張弾性率の比が0.80以上であるポリベンゾオキサゾールフィルムは、あらゆる方向からの引き裂きに対して高い抵抗力を有する。また、本発明によれば従来問題になっていたポリベンゾオキサゾールフィルム特有の液晶のポリドメイン構造に由来する配向斑が認められる為に不均質なフィルムであるという欠点が解消された均一な厚みむらの少ないフィルムが得られる。本発明によれば厚みむらが5%以下のポリベンゾオキサゾールフィルムが得られる。本発明のポリベンゾオキサゾールフィルムは縦方向と横方向ともに高い引張強さと引張弾性率を有し、かつ厚みむらが少ないので磁気記録用フィルムとして好適である。

20

#### 【0029】

また、本発明のポリベンゾオキサゾールフィルムは、極めて高い耐熱性を有し、熱的な寸法安定性が良好で、ガスバリアー性、電気絶縁性に優れる。それらの特性を活かして、磁気記録用フィルム以外にも電子回路基盤、電子部品実装用基材、複合材料補強材、構造物表面保護膜、宇宙船や航空機用の難燃耐熱電線被覆材料、高温容器の窓材、光学制御用材料等として利用することができる。

30

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下に実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### (測定法)

##### (1) 固有粘度

N-メチルピロリドンを溶媒としてポリマー濃度0.5g/dlの溶液を調製し、30℃で測定した。

##### (2) 厚さおよび厚さ斑

厚み測定はマイクロメーター（ファインリ्यूフ社製、ミリトロン1245D）を用いた。厚み斑は得られた20mm×100mmのフィルムの厚みを約10mm間隔で10点測定し、最大厚みと最小厚みの差を平均厚みで割って%で表示した。

40

#### 【0031】

##### (3) 引張強さ、引張伸度および引張弾性率

引張試験機（オリエンテック製テンシロン）を用い、試料幅10mm、試料長50mm、引張速度25mm/分で引張り試験測定した応力歪み曲線から算出した。この際、歪み原点は加重が0.5Nまで立ち上がったところを歪みゼロとした。引張り方向は吐出方向（機械方向：MD）とそれに直交する横方向：TDについて測定した。

#### 【0032】

50

## (4) 10%重量減少温度

マックスサイエンス社製のTGAを用い、窒素雰囲気です温速度20℃/分の条件で熱重量減少を測定し耐熱性を評価した。重量が10%減少する温度を10%重量減少温度とした。

## 【0033】

## (実施例1)

ピロメリット酸無水物8.00gと4,6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩7.81gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。得られたフィルムは、茶色を呈した。このプレートを窒素気流下で550℃で30分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

10

## 【0034】

## (実施例2)

3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物8.00gと4,6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩5.79gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。得られたフィルムは、黄色を呈した。このプレートを窒素気流下で500℃で30分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

20

## 【0035】

## (実施例3)

3,3'-4,4'-オキシジフタル酸無水物8.00gと4,6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩5.49gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。得られたフィルムは、ベージュ色を呈した。このプレートを窒素気流下で500℃で30分間加熱処理してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

30

## 【0036】

## (実施例4)

3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物8.00gと4,6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩5.29gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で500℃で30分間加熱処理してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

40

## 【0037】

## (実施例5)

2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物8.00gと4,6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩5.29gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で500℃で30分間加熱してポリベンゾオ

50

キサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

【0038】

(実施例6)

3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 8.00 g と 4, 6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩 5.79 g を N-メチルピロリドン 47.2 ml 中で窒素気流下 170℃ で 3 時間加熱した。10℃ まで冷却後、アセチルクロライド 4.27 g およびトリエチルアミン 5.50 g を滴下し、室温で 15 分間攪拌後、60℃ で 1 時間攪拌した。冷却後、この反応溶液を 20 ml 分取して 5 cm × 5 cm のアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で 24 時間 3 mmHg、次いで 100℃、200℃、300℃ の各 1 時間 3 mmHg の環境下で溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で 500℃ で 30 分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

【0039】

(実施例7)

3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 8.00 g と 4, 6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩 5.79 g を N-メチルピロリドン 47.2 ml 中で窒素気流下 170℃ で 3 時間加熱した。10℃ まで冷却後、ジメチル-tert-ブチルシリルクロライド 8.20 g およびトリエチルアミン 5.50 g を滴下し、室温で 15 分間攪拌後、60℃ で 1 時間攪拌した。冷却後、この反応溶液を 20 ml 分取して 5 cm × 5 cm のアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で 24 時間 3 mmHg、次いで 100℃、200℃、300℃ の各 1 時間 3 mmHg の環境下で溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で 500℃ で 30 分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

【0040】

(実施例8)

3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 8.00 g と 4, 6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩 5.79 g を N-メチルピロリドン 47.2 ml 中で窒素気流下 170℃ で 3 時間加熱した。10℃ まで冷却後、無水酢酸 5.55 g を滴下し、室温で 15 分間攪拌後、60℃ で 1 時間攪拌した。冷却後、この反応溶液を 20 ml 分取して 5 cm × 5 cm のアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で 24 時間 3 mmHg、次いで 100℃、200℃、300℃ の各 1 時間 3 mmHg の環境下で溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で 500℃ で 30 分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

【0041】

(実施例9)

3, 3'-4, 4'-オキシジフタル酸無水物 8.00 g と 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル・二塩酸塩 7.46 g を N-メチルピロリドン 47.2 ml 中で窒素気流下 170℃ で 3 時間加熱した。冷却後、この反応溶液を 20 ml 分取して 5 cm × 5 cm のアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で 24 時間 3 mmHg、次いで 100℃、200℃、300℃ の各 1 時間 3 mmHg の環境下で溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で 500℃ で 30 分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールのフィルムの特性値を表1に示す。

【0042】

(実施例10)

3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 8.00 g と 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル・二塩酸塩 7.86 g を N-メチルピロリドン 47.2 ml 中で窒素気流下 170℃ で 3 時間加熱した。冷却後、この反応溶液を 20 ml 分取して 5 cm × 5 cm のアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で 24 時間 3 mmHg、次いで 100℃、200℃、300℃ の各 1 時間 3 mmHg の環境下で

溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で500℃で30分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

#### 【0043】

(実施例11)

ピロメリット酸無水物8.00gと3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル・二塩酸塩10.61gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。このプレートを窒素気流下で550℃で30分間加熱処理してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

10

#### 【0044】

(実施例12)

3,3'-4,4'-スルフォニルジフタル酸無水物8.00gと4,6-ジアミノレゾルシノール・二塩酸塩4.76gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。得られたフィルムは、ベージュ色を呈した。このプレートを窒素気流下で500℃で30分間加熱処理してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

20

#### 【0045】

(実施例13)

3,3'-4,4'-スルフォニルジフタル酸無水物8.00gと3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル・二塩酸塩6.46gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。得られたフィルムは、ベージュ色を呈した。このプレートを窒素気流下で500℃で30分間加熱処理してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

30

#### 【0046】

(実施例14)

ピロメリット酸無水物8.00gと3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル・二塩酸塩6.46gをN-メチルピロリドン47.2ml中で窒素気流下170℃で3時間加熱した。冷却後、この反応溶液を20ml分取して5cm×5cmのアルミニウムプレート上にキャストした。その後、室温で24時間3mmHg、次いで100℃、200℃、300℃の各1時間3mmHgの環境下で溶媒を留去した。得られたフィルムは、茶色を呈した。このプレートを窒素気流下で550℃で30分間加熱してポリベンゾオキサゾールへの転換を行った。得られたポリベンゾオキサゾールフィルムの特性値を表1に示す。

40

#### 【0047】

(比較例1)

固有粘度27dl/gのポリ(パラフェニレン-シス-ベンズビスオキサゾール)の8wt%ポリ燐酸溶液を、幅120mm、ギャップ0.5mmのスリットダイから170℃で鉛直下方に吐出して、ダイから360mmの位置で厚み140μmのポリプロピレン未延伸フィルムで挟みこみ、延伸ロールでMD方向に2.5倍、引き続き133℃の加熱テンターでTD方向に4倍の延伸を実施してスリッターでテンターつかみ部分を切り取り巻き取った。5℃の冷水中で片面のポリプロピレン延伸フィルムをはがしつつデュポン社製タ

50

イバックシートを挟み水中で巻き取った。6時間水中に浸漬したシートの両面からポリプロピレンフィルムとタイバックシートを剥がし、水洗槽を2分間走行させた後、ローラー群を内蔵した乾燥オープン中を走行させつつ180℃で5分間かけて緊張下で乾燥した。厚みがおよそ12 $\mu$ mのポリベンゾオキサゾールフィルムが得られた。不透明で濃淡模様がついたフィルムであった。

【0048】

【表1】

|       | 膜厚         | 厚み斑 | 引張強さ<br>(GPa) |      | 引張弾性率<br>(GPa) |     | 10%重量<br>減少温度 |
|-------|------------|-----|---------------|------|----------------|-----|---------------|
|       | ( $\mu$ m) | (%) | 縦方向           | 横方向  | 縦方向            | 横方向 | (℃)           |
| 実施例1  | 11         | 5   | 0.20          | 0.18 | 5.9            | 6.0 | 619           |
| 実施例2  | 9          | 3   | 0.21          | 0.19 | 5.2            | 5.1 | 622           |
| 実施例3  | 11         | 4   | 0.19          | 0.18 | 5.1            | 5.0 | 637           |
| 実施例4  | 12         | 2   | 0.16          | 0.15 | 4.6            | 4.7 | 584           |
| 実施例5  | 10         | 3   | 0.11          | 0.13 | 2.9            | 3.0 | 580           |
| 実施例6  | 8          | 5   | 0.18          | 0.16 | 5.4            | 5.2 | 635           |
| 実施例7  | 12         | 4   | 0.17          | 0.19 | 5.0            | 5.2 | 634           |
| 実施例8  | 10         | 3   | 0.16          | 0.18 | 5.1            | 5.1 | 630           |
| 実施例9  | 9          | 5   | 0.15          | 0.13 | 4.3            | 4.0 | 598           |
| 実施例10 | 12         | 3   | 0.14          | 0.14 | 4.5            | 4.4 | 611           |
| 実施例11 | 11         | 3   | 0.15          | 0.16 | 4.7            | 4.8 | 602           |
| 実施例12 | 12         | 3   | 0.14          | 0.15 | 4.1            | 4.0 | 621           |
| 実施例13 | 11         | 5   | 0.14          | 0.12 | 3.9            | 3.7 | 612           |
| 実施例14 | 12         | 4   | 0.13          | 0.14 | 3.8            | 3.5 | 615           |
| 比較例1  | 12         | 12  | 0.50          | 0.31 | 13.2           | 9.1 | 656           |

【0049】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明によれば、縦方向と横方向ともに高い引張強さと引張弾性率を有し、縦方向と横方向の力学特性バランスが優れ、また厚みむらの少ない均質な耐熱性ポリベンゾオキサゾールフィルムを得ることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA58 AC12 AE19 AF14 AF20 AF45 AG02 AG28 BA02 BB02  
BC01  
4J043 PA02 PA04 PC115 PC195 QB31 QB34 RA52 SA06 SA71 SB01  
TA22 TB01 UA121 UA122 UA131 UB061 UB121 UB151 UB301 UB401  
VA091 XA19 YA06 ZA12 ZA32 ZB11