

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3633683号

(P3633683)

(45) 発行日 平成17年3月30日(2005.3.30)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

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

C08G 73/10

F1

C08G 73/10

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平7-237120	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成7年9月14日(1995.9.14)	(72) 発明者	坂田 佳弘 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(65) 公開番号	特開平9-77868	(72) 発明者	大川 祐一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(43) 公開日	平成9年3月25日(1997.3.25)	(72) 発明者	玉井 正司 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
審査請求日	平成14年7月25日(2002.7.25)	(72) 発明者	山口 彰宏 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

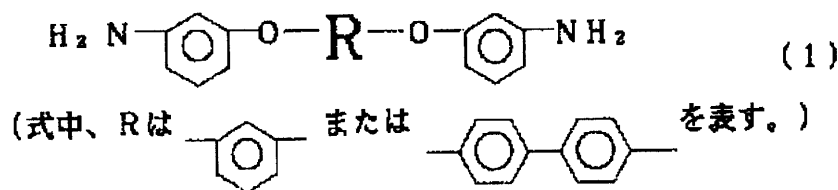
(54) 【発明の名称】 熱安定性良好なポリイミド粉の単離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)〔化1〕

【化1】



10

で表される芳香族ジアミンであるジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種以上のテトラカルボン酸二無水物とを反応させることによって得られるポリイミド溶液を50~150 に加熱保持し、ポリマーに対して5~20倍量の有機貧溶媒を反応系内に1時間以上で装入し、反応系内でポリイミド粉を生成、析出させることを特徴とする熱安定性良好なポリイミド粉の単離方法。

【請求項2】

上記のジアミン成分が一般式(1)で表される芳香族ジアミン1モルに対して一般式(4)〔化2〕

20



おり、今後も更なる開発が期待されている。このような背景の中で本発明者らは、ある特定の構造を有するポリイミドが優れた耐熱性接着剤等の用途に用いられることを見出した。しかしながら、これらのポリイミドの多くはイミド化反応終了時に均一な溶液状態にあるため、これまでは大量の貧溶媒で満たした高速回転下にあるミキサー中にポリイミド溶液を装入し機械的にポリイミド粉を得ていた（排出法）。しかし、この方法では大量の貧溶媒が必要であり、また、装置の不連続化等の問題点があった。

また、上記排出法により得たポリイミド粉はガラス転移点は有しているものの融点を有していないため、粉の乾燥の際にはガラス転移点以下での乾燥が必要であった。しかし、ポリマーの構造によっては乾燥温度が重合溶媒の沸点を越えていない場合が多く、溶媒除去が不完全になるため熱安定性が劣るという問題もあった。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はある特定の構造を有し、イミド化反応終了時に均一状態にあるポリイミド溶液から熱安定性良好なポリイミド粉を単離する方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、ある特定の構造を有し、イミド化反応終了時に均一状態にあるポリイミド溶液から熱安定性良好なポリイミド粉を単離できることを見出し、本発明に到達した。

【0005】

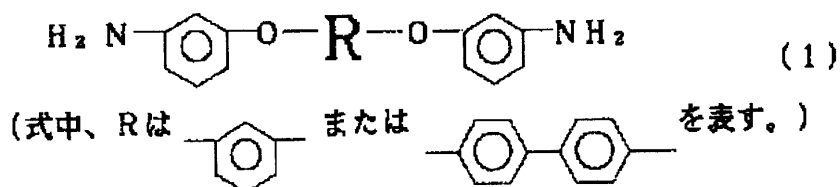
20

即ち、本発明は、

1) 一般式(1)〔化5〕

【0006】

【化5】



30

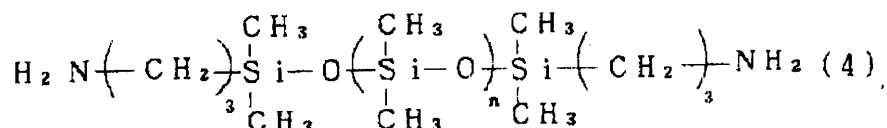
で表される芳香族ジアミンであるジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種以上のテトラカルボン酸二無水物とを反応させることによって得られるポリイミド溶液を50～150 に加熱保持し、ポリマーに対して5～20倍量の有機貧溶媒を反応系内に1時間以上で装入し、反応系内でポリイミド粉を生成、析出させることを特徴とする熱安定性良好なポリイミド粉の単離方法、

2) 上記のジアミン成分が一般式(1)で表される芳香族ジアミン1モルに対して一般式(4)〔化6〕

【0007】

40

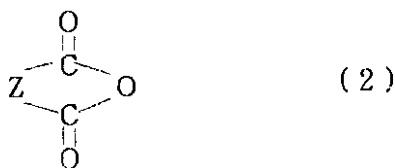
【化6】



(式中、nは0～7の整数)で表されるジアミノシロキサン化合物0.10～0.005モルを含むジアミン混合物である熱安定性良好なポリイミド粉の単離方法、

50

3) 上記3)記載のポリイミド溶液を製造する際に一般式(2)〔化7〕  
【0008】  
【化7】



(式中、Zは炭素数6～15であり、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基あるいは芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基である2価の基を表す)で表される芳香族ジカルボン酸無水物および/または一般式(3)〔化8〕

【0009】

【化8】

V-NH<sub>2</sub>

(3)

(式中、Vは炭素数6～15であり、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基あるいは芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基である1価の基を表す)で表される芳香族モノアミンを共存させて得られるポリマ-の分子末端を封止したものを含むポリイミド溶液である上記1)または2)の熱安定性良好なポリイミド粉の単離方法、

4)上記の有機貧溶媒がトルエン、キシレン、メチルエチルケトンから選ばれた少なくとも1種である上記1)に記載の熱安定性良好なポリイミド粉の単離方法、

5)上記1)～4)の方法で単離された熱安定性良好なポリイミド粉、  
である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明において重要な点を以下に列記する。

1)重合濃度は5～50wt%、好ましくは10～30wt%である。この範囲を越えると粘度上昇により攪拌が困難になる。

2)装入時の反応系の温度は50～150℃、好ましくは80～120℃である。この範囲より低い温度では貧溶媒装入中にポリイミドが塊状になり良好なポリイミド粉を得ることができない。また、範囲より高い温度の場合は多くの貧溶媒の沸点を越えており好ましくない。

3)貧溶媒装入速度は1時間以上である。1時間より短いと貧溶媒装入中にポリイミドが塊状になり良好なポリイミド粉を得ることができない。

【0011】

本発明で用いられる芳香族ジアミンとしては1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルであり、ジアミノシロキサン化合物としては一般式(4)のnが0～7の、'-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン化合物である。また、テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等がある。

【0012】

本発明に使用される貧溶媒としてはトルエン、キシレン、メチルエチルケトンの他に、アセトン、アセトフェノン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジエチルエーテル、アニソール、ピリジン、ピコリン等がある。

【0013】

また、本願のポリイミドを製造する際にポリイミド自体の性質および物理的性質を損なわない範囲内で他のジアミンやテトラカルボン酸二無水物を一種以上混合して重合させても

10

20

30

40

50

何等差し支えない。混合して用いることのできるジアミンとしては、例えば、

- m - フェニレンジアミン、
- o - フェニレンジアミン、
- p - フェニレンジアミン、
- m - アミノベンジルアミン、
- o - アミノベンジルアミン、
- p - アミノベンジルアミン、
- 3 - クロロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、
- 4 - クロロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、
- 2, 3 - ジアミノトルエン、
- 2, 4 - ジアミノトルエン、
- 2, 5 - ジアミノトルエン、
- 2, 6 - ジアミノトルエン、
- 3, 4 - ジアミノトルエン、
- 3, 5 - ジアミノトルエン、
- 2 - メトキシ - 1, 4 - フェニレンジアミン、
- 4 - メトキシ - 1, 2 - フェニレンジアミン、
- 4 - メトキシ - 1, 3 - フェニレンジアミン、
- 【 0 0 1 4 】
- ベンジジン、
- 3, 3' - ジクロロベンジジン、
- 3, 3' - ジメチルベンジジン、
- 3, 3' - ジメトキシベンジジン、
- 3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、
- 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、
- 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、
- 3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、
- 3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、
- 4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、
- 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホキシド、
- 3, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、
- 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、
- 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、
- 3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、
- 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、
- 3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、
- 3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、
- 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、
- 3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、
- 3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、
- 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、
- 1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、
- 1, 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、
- 1, 4 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、
- 1, 4 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、
- 1, 3 - ビス ( 3 - アミノベンゾイル ) ベンゼン、
- 1, 3 - ビス ( 4 - アミノベンゾイル ) ベンゼン、
- 1, 4 - ビス ( 3 - アミノベンゾイル ) ベンゼン、
- 1, 4 - ビス ( 4 - アミノベンゾイル ) ベンゼン、
- 3, 3' - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ビフェニル、

10

20

30

40

50

- 3, 3' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、  
 4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 3' - ジメチルビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 3' - ジクロロビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジクロロビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラクロロビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 3' - ジプロモビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジプロモビフェニル、  
 4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラプロモビフェニル、  
 ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、  
 ビス〔3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、  
 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、  
 1, 1 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、  
 1, 1 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、  
 1, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、  
 1, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、  
**【0015】**  
 1, 1 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 1, 1 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 1, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 1, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 1, 3 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 1, 3 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、  
 2 - 〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕 - 2 - 〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル〕プロパン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル〕プロパン、  
 2 - 〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕 - 2 - 〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル〕プロパン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル〕プロパン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕 - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕 - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、  
 2, 2 - ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕 - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、  
 2, 2 - ビス〔3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕 - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、  
 1, 1 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、

10

20

30

40

50

- 1, 1 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 1, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 1, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 1, 3 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 1, 3 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 1, 4 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 1, 4 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 2, 3 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 2, 3 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、  
 ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、  
 ビス〔3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、  
 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、  
**【0016】**  
 ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルフィド、  
 ビス〔3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルフィド、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルフィド、  
 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルフィド、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ) - 3 - メトキシフェニル〕スルフィド、  
 〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕〔4 - (3 - アミノフェノキシ) -  
 3, 5 - ジメトキシフェニル〕スルフィド、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメトキシフェニル〕スルフィド  
 、  
 ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホキシド、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホキシド、  
 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホキシド、  
 ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、  
 ビス〔3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、  
 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、  
 ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、  
 ビス〔3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、  
 ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、  
 ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、  
 1, 3 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル〕ベンゼン、  
 1, 3 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル〕ベンゼン、  
 1, 4 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル〕ベンゼン、  
 1, 4 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル〕ベンゼン、  
 1, 3 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル〕ベン  
 ゼン、  
 1, 3 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル〕ベン  
 ゼン、  
 1, 4 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル〕ベン  
 ゼン、  
 等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して用いられる。  
**【0017】**  
 また、混合して用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、  
 エチレンテトラカルボン酸二無水物、

10

20

30

40

50

ブタンテトラカルボン酸二無水物、  
シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、  
ピロメリット酸二無水物、

2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、  
3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、  
2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、  
3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、  
2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、  
2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、  
ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、  
ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、  
ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、  
ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、  
ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、  
ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、  
1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、  
1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、  
1, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、  
1, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、  
1, 3 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、  
1, 3 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、  
1, 4 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、  
1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、  
2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、  
1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、  
1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、  
1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、  
3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、  
2, 3, 6, 7 - アントラセンテトラカルボン酸二無水物、  
1, 2, 7, 8 - フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等であり、これらテトラカ  
ルボン酸二無水物は単独または2種以上混合して用いられる。

10

20

30

#### 【0018】

本発明において使用されるジアミン成分およびテトラカルボン酸二無水物はジアミン成分1モル当たりテトラカルボン酸二無水物0.8~1.2モルであり、好ましくは0.9~1.1モルである。

#### 【0019】

本発明で得られるポリイミドは、そのポリマー分子末端が置換基を有しない芳香族モノアミンおよび/または芳香族ジカルボン酸無水物、あるいはアミンまたはジカルボン酸無水物と反応性を有しない芳香族モノアミンおよび/または芳香族ジカルボン酸無水物で置換されたポリイミドも含まれる。

40

#### 【0020】

このポリマー分子末端が芳香族モノアミンおよび/または芳香族ジカルボン酸無水物で置換されたポリイミドは、

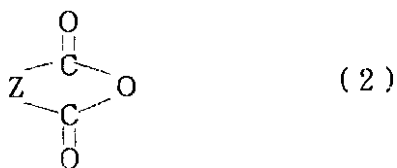
一般式(1)で表される芳香族ジアミン1モルとピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種以上のテトラカルボン酸二無水物および/または、芳香族ジアミン1モルに対して、一般式(4)で表されるジアミノシロキサン化合物、すなわちnが0~7の整数の、'-ビス(3 - アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン化合物0.10~0.005モルを用い、これらとピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種以上のテトラカルボン酸二無水物と

50

を、一般式(2)〔化9〕

【0021】

【化9】



10

(式中、Zは炭素数6～15の単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基あるいは芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基である2価の基を表す)で表される芳香族ジカルボン酸無水物および/または

一般式(3)〔化10〕

【0022】

【化10】

V-NH<sub>2</sub> (3)

(式中、Vは炭素数6～15の単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基あるいは芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基である1価の基を表す)で表される芳香族モノアミンの存在下に反応させ得られる。

20

【0023】

一般式(2)で表される芳香族ジカルボン酸無水物としては、無水フタル酸、

2, 3 - ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、

3, 4 - ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、

2, 3 - ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、

3, 4 - ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、

2, 3 - ビフェニルジカルボン酸無水物、

3, 4 - ビフェニルジカルボン酸無水物、

2, 3 - ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、

30

3, 4 - ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、

2, 3 - ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、

3, 4 - ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、

1, 2 - ナフタレンジカルボン酸無水物、

2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物、

1, 8 - ナフタレンジカルボン酸無水物、

1, 2 - アントラセンジカルボン酸無水物、

2, 3 - アントラセンジカルボン酸無水物、

1, 9 - アントラセンジカルボン酸無水物等が挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸無水物はアミンまたはジカルボン酸無水物と反応性を有しない基で置換されていても差

40

し支えないし、単独、もしくは二種以上混合して用いても何ら差し支えない。これらの芳香族ジカルボン酸無水物の中で無水フタル酸が、得られるポリイミドの性能面および実用面から最も好ましい。

【0024】

芳香族ジカルボン酸無水物を用いる場合、その使用量は、一般式(1)で表される芳香族ジアミンの量および/または一般式(1)で表される芳香族ジアミンおよび一般式(4)で表されるジアミノシロキサン化合物の総量1モル当り、0.10～0.005モルである。好ましくは0.05～0.005モルである。

【0025】

また、一般式(3)で表される芳香族モノアミンとしては、例えば、

50

アニリン、

o - トルイジン、m - トルイジン、p - トルイジン、  
2, 3 - キシリジン、2, 6 - キシリジン、3, 4 - キシリジン、3, 5 - キシリジン、

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 - ブロモアニリン、m - ブロモアニリン、p - ブロモアニリン、

o - ニトロアニリン、p - 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 - アニシジン、m - アニシジン、p - アニシジン、

o - フェネジン、m - フェネジン、p - フェネジン、

o - アミノベンズアルデヒド、m - アミノベンズアルデヒド、p - アミノベンズアルデヒド、

o - アミノベンゾニトリル、m - アミノベンゾニトリル、p - アミノベンゾニトリル、

2 - アミノピフェニル、3 - アミノピフェニル、4 - アミノピフェニル、

2 - アミノフェニルフェニルエーテル、3 - アミノフェニルフェニルエーテル、

4 - アミノフェニルフェニルエーテル、

2 - アミノベゾフェノン、3 - アミノベゾフェノン、4 - アミノベゾフェノン、

2 - アミノフェニルフェニルスルフィド、3 - アミノフェニルフェニルスルフィド、4 - アミノフェニルフェニルスルフィド、

2 - アミノフェニルフェニルスルホン、3 - アミノフェニルフェニルスルホン、

4 - アミノフェニルフェニルスルホン、

- ナフチルアミン、 - ナフチルアミン、

1 - アミノ - 2 - ナフトール、2 - アミノ - 1 - ナフトール、4 - アミノ - 1 - ナフトール、

5 - アミノ - 1 - ナフトール、5 - アミノ - 2 - ナフトール、7 - アミノ - 2 - ナフトール、

8 - アミノ - 1 - ナフトール、8 - アミノ - 2 - ナフトール、

1 - アミノアントラセン、2 - アミノアントラセン、9 - アミノアントラセン等が挙げられる。これらの芳香族モノアミンは、アミンまたはジカルボン酸無水物と反応性を有しない基で置換されていても差し支えないし、単独もしくは二種以上混合して用いても何等差し支えない。

これらの芳香族モノアミンの中でアニリンが、得られるポリイミドの性能面および実用面から最も好ましい。

#### 【0026】

芳香族モノアミンを用いる場合、その使用量は使用されるテトラカルボン酸二無水物、すなわち、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種以上のテトラカルボン酸二無水物1モル当り、0.10 ~ 0.005モルである。好ましくは0.05 ~ 0.005モルである。

#### 【0027】

ポリイミドの製造に際しては、有機溶媒中で反応を行うのが特に好ましく、用いられる有機溶剤としては、例えば、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルメトキシアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N - メチルカプロラクタム、1, 2 - ジメトキシエタン、ビス(2 - メトキシエチル)エーテル、1, 2 - ビス(2 - メトキシエトキシ)エタン、ビス〔2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル〕エーテル、テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、m - クレゾール酸、p - クロロフェノール、アニソール等が挙げられる。また、これらの有機溶剤は単独でも、または2種以上混合して用いても差し支えない。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

また、ポリイミド溶液の製造において、有機溶媒中に芳香族ジアミン、ジアミノシロキサン化合物、テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジカルボン酸無水物または芳香族モノアミンを添加、反応させる方法としては、

(イ) 芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物を反応させた後、芳香族ジカルボン酸無水物または芳香族モノアミンを添加して反応を続ける方法、

(ロ) 芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸無水物を反応させた後、テトラカルボン酸二無水物を添加し、反応を続ける方法、

(ハ) テトラカルボン酸二無水物と芳香族モノアミンを反応させた後、芳香族ジアミンを添加し、反応を続ける方法、

(ニ) 芳香族ジアミン、テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジカルボン酸無水物または芳香族モノアミンを同時に添加して反応をさせる方法、 10

(ホ) 芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物を反応させた後、ジアミノシロキサン化合物を添加し、その後、芳香族ジカルボン酸無水物または芳香族モノアミンを添加して反応を続ける方法、

(ヘ) テトラカルボン酸二無水物と、ジアミノシロキサン化合物を反応させた後、芳香族ジアミンを添加し、その後、芳香族ジカルボン酸無水物または芳香族モノアミンを添加して反応を続ける方法、

(ト) 芳香族ジアミンとジアミノシロキサン化合物からなるジアミン混合物に芳香族ジカルボン酸無水物を加えて反応させた後、テトラカルボン酸二無水物を添加して反応を続ける、あるいは、テトラカルボン酸二無水物に芳香族モノアミンを加えて反応させた後、ジアミン混合物を添加して反応を続ける方法、 20

(チ) 芳香族ジアミン、テトラカルボン酸二無水物、ジアミノシロキサン化合物および芳香族ジカルボン酸無水物または芳香族モノアミンを同時に添加して反応をさせる方法、など、いずれの添加方法をとっても差し支えない。

#### 【0029】

重合・イミド化反応温度は通常300以下である。重合・イミド化反応圧は特に限定されず、常圧で十分実施できる。また、重合・イミド化反応時間は、ジアミンの種類、テトラカルボン酸二無水物の種類、溶剤の種類および反応温度により異なり、通常4～24時間で十分である。以上の方法により得られた均一ポリイミド溶液から本発明の方法によりポリイミド粉を単離することができる。この単離したポリイミド粉にはガラス転移点以上の融点を有しており、より高温でのポリイミド粉の乾燥が可能になり、溶媒除去が完全に行うことができるようになり、熱安定性良好なポリイミド粉を得ることができる。 30

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例により詳細に説明する。

なお、例中で各種物性の測定は次の方法によった。

対数粘度：ポリイミド粉末0.50gをp-クロロフェノールとフェノールの混合溶媒(90:10重量比)100mlに加熱溶解した後35に冷却して測定した値である。

ガラス転移温度(Tg)、融点(Tm)：DSC(島津DT-40シリーズ、DSC-41M)により16/minの昇温速度で測定。 40

5%重量減少温度：空气中でDTA-Tg(島津DT-40シリーズ、DSC-40M)により10/minの昇温速度で測定。

残溶媒：熱分解装置付ガスクロマトグラフ(本体；島津GC-8A、熱分解装置；PYR-2A)によりカラム温度200で測定。

溶融粘度：島津高化式フローテスター(CFT-500A)により荷重100kgで測定。

#### 【0031】

##### 実施例 - 1

かきまぜき、還流冷却器、水分離器および窒素導入管を備えた容器に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン14.6180g(0.0500モル)、3,3' 50

、4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15.5149g(0.0482モル)、無水フタル酸0.5480g(0.0037モル)、-ピコリン0.70g(0.0075モル)およびm-クレゾール(沸点202)90.40gを装入し、窒素雰囲気下において攪拌しながら145まで加熱昇温した。この間、約1.5gの水の留出が確認された。更に、140~150で4時間反応を行った。その後、80まで冷却し、80に保持したままトルエン288.79gを2時間で装入した後、濾別した。

このポリイミド粉をトルエンでさらに洗浄し、窒素雰囲気下において、50で24時間予備乾燥した後、250で6時間乾燥して26.12gのポリイミド粉を得た。このポリイミド粉の対数粘度は0.52dl/g、Tgは188、Tmは264、  
10  
空気中での5%重量減少温度は552であった。また、残溶媒は検出されなかった(熱分解装置温度400)。

また、このポリイミドの成形加工安定性を高化式フローテスターを使用し、100kgの荷重、および直径0.1cm、長さ1cmのオリフィスを用いて測定した。熔融流動開始温度は270であり、330、滞留時間5分における熔融粘度は6500ポイズであった。また、330においてシリンダー内滞留時間を変えて熔融粘度を測定した結果を図1に示す。図1より、シリンダー内滞留時間が長くなっても熔融粘度はほとんど変化せず、熱安定性が良好なことがわかる。

#### 【0032】

##### 実施例 - 2

20  
実施例 - 1のトルエンをキシレンに変えた以外は実施例 - 1と同様にしてポリイミド粉26.01gを得た。このポリイミド粉の対数粘度は0.51dl/g、Tgは187、Tmは264、空気中での5%重量減少温度は550であった。また、残溶媒は検出されなかった(熱分解装置温度400)。熔融流動開始温度は270であり、330、滞留時間5分における熔融粘度は6400ポイズであった。

#### 【0033】

##### 実施例 - 3

30  
実施例 - 1のトルエンをメチルエチルケトンに変えた以外は実施例 - 1と同様にしてポリイミド粉26.50gを得た。このポリイミド粉の対数粘度は0.48dl/g、Tgは188、Tmは266、空気中での5%重量減少温度は552であった。また、残溶媒は検出されなかった(熱分解装置温度400)。熔融流動開始温度は275であり、330、滞留時間5分における熔融粘度は6500ポイズであった。

#### 【0034】

##### 実施例 - 4

40  
かきまぜき、還流冷却器、水分離器および窒素導入管を備えた容器に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン14.3256g(0.0490モル)、ジアミノシロキサン化合物0.2485g(0.0010モル)[東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製;製品名BY16-871]、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15.5149g(0.0482モル)、無水フタル酸0.5480g(0.0037モル)、-ピコリン0.70g(0.0075モル)およびm-クレゾール90.27gを装入し、窒素雰囲気下において攪拌しながら145まで加熱昇温した。この間、約1.5gの水の留出が確認された。更に、140~150で4時間反応を行った。その後、80まで冷却し、80に保持したままトルエン298.08gを2時間で装入した後、濾別した。

このポリイミド粉をトルエンでさらに洗浄し、窒素雰囲気下において、50で24時間予備乾燥した後、250で6時間乾燥して26.24gのポリイミド粉を得た。このポリイミド粉の対数粘度は0.49dl/g、Tgは186、Tmは268、  
50  
空気中での5%重量減少温度は542であった。また、残溶媒は検出されなかった(熱分解装置温度400)。

また、このポリイミドの成形加工安定性を高化式フローテスターを使用し、100 kgの荷重、および直径0.1 cm、長さ1 cmのオリフィスを用いて測定した。溶融流動開始温度は270 であり、330、滞留時間5分における溶融粘度は6200ポイズであった。

#### 【0035】

##### 実施例 - 5

実施例 - 4の3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15.5149 g (0.0482 モル)、無水フタル酸0.5480 g (0.0037モル)、m - クレゾール90.27 g、乾燥温度250 を3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物14.2402 g (0.0484 モル)、無水フタル酸0.4740 g (0.0032モル)、m - クレゾール89.52 g、乾燥温度220 に変えた以外は実施例 - 4と同様にしてポリイミド粉25.66 gを得た。このポリイミド粉の対数粘度は0.49 dl / g、Tgは190、Tmは226、空気中での5%重量減少温度は542であった。また、残溶媒は検出されなかった(熱分解装置温度400)。溶融流動開始温度は230 であり、330、滞留時間5分における溶融粘度は4500ポイズであった。

#### 【0036】

##### 実施例 - 6

実施例 - 4の1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン14.3256 g (0.0490 モル)、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15.5149 g (0.0482 モル)、無水フタル酸0.5480 g (0.0037モル)、m - クレゾール90.27 g、乾燥温度250 を4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ピフェニル18.0536 g (0.0490 モル)、ピロメリット酸二無水物5.2349 g (0.024 モル)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物7.0613 g (0.024 モル)、無水フタル酸0.5923 g (0.0040モル)、m - クレゾール91.79 g、乾燥温度220 に変えた以外は実施例 - 4と同様にしてポリイミド粉26.49 gを得た。このポリイミド粉の対数粘度は0.50 dl / g、Tgは230、Tmは266、空気中での5%重量減少温度は555であった。また、残溶媒は検出されなかった(熱分解装置温度400)。溶融流動開始温度は270 であり、400、滞留時間5分における溶融粘度は8400ポイズであった。

#### 【0037】

##### 比較例 - 1

かきまぜき、還流冷却器、水分離器および窒素導入管を備えた容器に、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン14.6180 g (0.0500 モル)、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15.5149 g (0.0482 モル)、無水フタル酸0.5480 g (0.0037モル)、ピコリン0.70 g (0.0075モル)およびm - クレゾール90.40 gを装入し、窒素雰囲気下において攪拌しながら145 まで加熱昇温した。この間、約1.5 gの水の留出が確認された。更に、140 ~ 150 で4時間反応を行った。その後、室温まで冷却し、580 gのトルエンに排出した後、濾別した。

このポリイミド粉をトルエンでさらに洗浄し、窒素雰囲気下において、50 で24時間予備乾燥した後、180 で6時間乾燥して26.56 gのポリイミド粉を得た。このポリイミド粉の対数粘度は0.50 dl / g、Tgは189、空気中での5%重量減少温度は549であった。融点は存在しなかった。また、残溶媒は560 ppm検出された。(熱分解装置温度400)。

また、このポリイミドの成形加工安定性を高化式フローテスターを使用し、100 kgの荷重、および直径0.1 cm、長さ1 cmのオリフィスを用いて測定した。溶融流動開始温度は260 であり、330、滞留時間5分における溶融粘度は6300ポイズであった。また、330 においてシリンダー内滞留時間を変えて溶融粘度を

10

20

30

40

50

測定した結果を図 1 に示す。図 1 より、シリンダー内滞留時間が長くなることで溶解粘度が増加し、実施例 - 1 のポリイミド粉と比較して熱安定性が劣ることがわかる。

【 0 0 3 8 】

比較例 - 2

実施例 - 1 におけるトルエン装入時の温度を 40 に変更した以外は実施例 - 1 と同様にトルエンを装入した。しかし、装入途中で相分離し、粉を得ることができなかった。

【 0 0 3 9 】

比較例 - 3

実施例 - 1 におけるトルエン装入時の時間を 10 分に変更した以外は実施例 - 1 と同様にトルエンを装入した。しかし、装入途中で相分離し、粉を得ることができなかった。

10

【 0 0 4 0 】

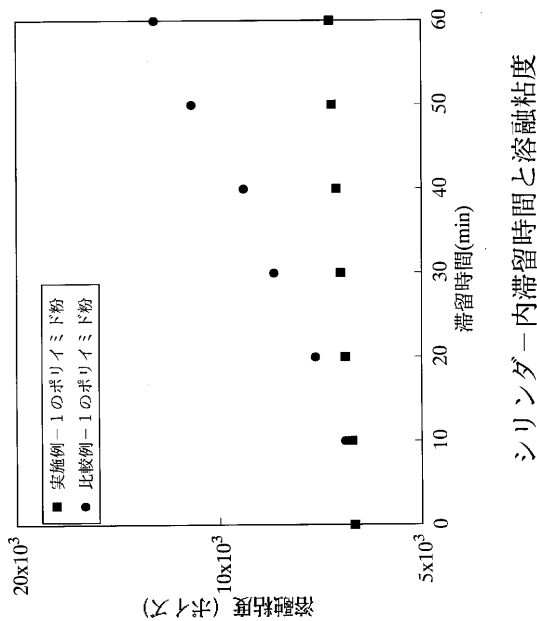
【 発明の効果 】

本発明により、ある特定の構造を有し、イミド化反応終了時に均一状態にあるポリイミド溶液から熱安定性良好なポリイミド粉を単離することができた。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例 1 及び比較例 1 で得られたポリイミド粉の溶解粘度の経時変化を示す図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特開平05 - 170906 (JP, A)  
特開平07 - 242822 (JP, A)  
特開平07 - 126385 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C08G73/00-73/26