

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4031241号
(P4031241)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

F I

C08G 73/10

請求項の数 9 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2001-390598 (P2001-390598)	(73) 特許権者	390023674
(22) 出願日	平成13年12月21日(2001.12.21)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公開番号	特開2002-201271 (P2002-201271A)		アンド・カンパニー
(43) 公開日	平成14年7月19日(2002.7.19)		E. I. DU PONT DE NEMO
審査請求日	平成16年12月16日(2004.12.16)		URS AND COMPANY
(31) 優先権主張番号	09/741941		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(32) 優先日	平成12年12月21日(2000.12.21)		ントン、マーケット・ストリート 100
(33) 優先権主張国	米国 (US)		7
		(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融加工性半晶質ブロックコポリイミド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量が2,000から20,000の範囲の第1のイミド化セグメントおよび第2のアミド酸セグメントを含む、セグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーであって、前記第2のアミド酸セグメントの前記コポリマー中に占める割合は、第2のアミド酸セグメントがイミド化されて第2のイミド化セグメントが形成された場合における第2のイミド化セグメントの前記コポリマー中に占める割合が60重量パーセント以上となる割合であり、該コポリマーが以下の工程：

(a) 第1のアミド酸セグメントを調製する工程であって、

第1のアミド酸セグメントは、前記第1のイミド化セグメントの前駆体であり、かつ酸無水物およびアミンからなる群より選択される2つの同じ末端部分を有する第1のアミド酸セグメントを得るための分子比で、第1の酸二無水物を第1のジアミンと反応させた場合の反応生成物であり、

第1のアミド酸セグメントを形成するための第1の酸二無水物と第1のジアミンとの組合せが、それぞれ4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、(3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、ピロメリト酸二無水物(PMDA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、(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(6FDA)

10

20

と 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 3) との組合せ、 3, 3, 4, 4 - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (D S D A) と 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 3) との組合せ、および (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 (6 F D A) と 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 4) との組合せからなる群より選択される工程と、

(b) 前記第 1 のアミド酸セグメントをイミド化して第 1 のイミド化セグメントを形成する工程と、

(c) 前記第 1 のイミド化セグメントを 1 以上の反応物と反応させる工程であって、

前記 1 以上の反応物は、(1) 第 2 のアミド酸セグメントを形成するための、第 2 の酸二無水物および第 2 のジアミンと、(2) 第 2 のアミド酸セグメントを形成するための、第 2 のアミド酸セグメントならびに第 2 の酸二無水物および第 2 のジアミンからなる群より選択される連結モノマーとからなる群より選択され、

前記 (2) におけるジアミンおよび酸二無水物の間の連結モノマーの選択対象が、100%の全化学量論を有するポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを生成するのに必要な連結モノマーを選択することによって選ばれる条件のもとで、前記第 1 のイミド化セグメントが前記 1 以上の反応物と反応して、第 1 のイミド化セグメントおよび第 2 のアミド酸セグメントを含むセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを形成し、

前記第 2 のアミド酸セグメントが炭素 - 窒素結合を有するアミド基を介して第 1 のイミド化セグメントに連結され、

前記第 2 のアミド酸セグメントを形成するための第 2 の酸二無水物と第 2 のジアミンとの組合せが、それぞれ 3, 3, 4, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (B P D A) と 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 4) との組合せ、および (3, 3, 4, 4 - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (B T D A) と 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 4) との組合せからなる群より選択される工程とによって調製されることを特徴とするセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマー。

【請求項 2】

前記 1 以上の反応物が前記 (1) 第 2 の酸二無水物および第 2 のジアミンであることを特徴とする請求項 1 に記載のセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマー。

【請求項 3】

平均分子量が 2, 000 から 20, 000 の範囲の第 1 のイミド化セグメントおよび第 2 のイミド化セグメントを含む、93% から 98% の範囲の化学量論量を有するセグメント化溶解加工性半晶質ポリイミドコポリマーであって、前記第 2 のイミド化セグメントの前記コポリマー中に占める割合は 60 重量パーセント以上であり、該コポリマーが以下の工程：

(a) 第 1 のアミド酸セグメントを調製する工程であって、

第 1 のアミド酸セグメントは、前記第 1 のイミド化セグメントの前駆体であり、かつ酸二無水物およびアミンからなる群より選択される 2 つの同じ末端部分を有する第 1 のアミド酸セグメントを得るための分子比で、第 1 の酸二無水物を第 1 のジアミンと反応させた場合の反応生成物であり、

第 1 のアミド酸セグメントを形成するための第 1 の酸二無水物と第 1 のジアミンとの組合せが、それぞれ 4, 4 - オキシジフタル酸無水物 (O D P A) と 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 3) との組合せ、(3, 3, 4, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (B P D A) と 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 3) との組合せ、ピロメリト酸二無水物 (P M D A) と 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 3) との組合せ、(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 (6 F D A) と 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 3) との組合せ、3, 3, 4, 4 - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (D S D A) と 1, 3 -

10

20

30

40

50

ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、および(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(6FDA)と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せからなる群より選択される工程と、

(b)前記第1のアミド酸セグメントをイミド化して第1のイミド化セグメントを形成する工程と、

(c)前記第1のイミド化セグメントを1以上の反応物と反応させる工程であって、

前記1以上の反応物は、(1)第2のアミド酸セグメントを形成するための、第2の酸二無水物および第2のジアミンと、(2)第2のアミド酸セグメントを形成するための、第2のアミド酸セグメントならびに第2の酸二無水物および第2のジアミンからなる群より選択される連結モノマーとからなる群より選択され、

前記(2)におけるジアミンおよび酸二無水物の間の連結モノマーの選択対象が、100%の全化学量論を有するポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを生成するのに必要な連結モノマーを選択することによって選ばれる条件のもとで、前記第1のイミド化セグメントが前記1以上の反応物と反応して、第1のイミド化セグメントおよび第2のアミド酸セグメントを含むセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを形成し、

前記第2のアミド酸セグメントが炭素-窒素結合を有するアミド基を介して第1のイミド化セグメントに連結され、

前記第2のアミド酸セグメントを形成するための第2の酸二無水物と第2のジアミンとの組合せが、それぞれ3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せ、および(3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せからなる群より選択される工程と、

(d)前記第2のアミド酸セグメントをイミド化して第2のイミド化セグメントを形成し、

そのことによりセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマーを形成する工程とによって調製されることを特徴とするセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマー。

【請求項4】

前記1以上の反応物が(1)第2の酸二無水物および第2のジアミンであることを特徴とする請求項3に記載のセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマー。

【請求項5】

前記第2の酸二無水物が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、前記第2のジアミンが1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)であり、かつ前記第1のイミド化セグメントを形成するための前記第1の酸二無水物と前記第1のジアミンとの組合せが、それぞれ4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)と1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、ピロメリト酸二無水物(PMDA)と1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、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(6FDA)と1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)と1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、および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(6FDA)と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項3に記載のセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマー。

【請求項6】

10

20

30

40

50

前記第 1 の酸無水物が 4, 4 - オキシジフタル酸無水物 (ODPA) であり、前記第 1 のジアミンが 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 133) であり、かつ前記第 2 のイミド化セグメントを形成するための前記第 2 の酸二無水物と第 2 のジアミンとの組合せが、それぞれ 3, 3 , 4, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) と 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 134) との組合せ、および 3, 3 , 4, 4 - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) と 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 134) との組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 3 に記載のセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマー。

【請求項 7】

10

前記コポリマーが、330 から 395 の範囲の融点を示し、かつ示差走査熱量測定分析により決定した回復可能な半晶性を示すことを特徴とする請求項 3 に記載のセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマー。

【請求項 8】

半晶質セグメントが前記コポリマー中に 65 から 85 重量パーセントの範囲の量で存在することを特徴とする請求項 3 に記載のセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマー。

【請求項 9】

前記第 1 の酸二無水物が 4, 4 - オキシジフタル酸無水物 (ODPA)、3, 3 , 4, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、および 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 (6FDA) からなる群より選択され、前記第 1 のジアミンが 1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 133) であり、前記第 2 の酸二無水物が 3, 3 , 4, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) であり、前記第 2 のジアミンが 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 134) であり、

20

前記第 1 のイミド化セグメントが 2, 000 から 20, 000 の範囲の数平均分子量を有することを特徴とする請求項 3 に記載のセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマー。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、選択されたブロックコポリイミド組成物であって、そのそれぞれが溶融物として加工することができ、かつ半晶質である組成物に関する。好ましい実施形態において、これらのブロックコポリイミドはそれぞれの溶融物から冷却によって回復可能な結晶性を示す。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドは、特に、熱安定性、不活性な特性 (強力な溶媒においてさえ通常は溶解しない)、および高いガラス転移温度 (T_g) を特徴とする有益なポリマー群を構成する。先行技術には、その前駆体は、これまでは、化学的処理または熱処理のいずれかによって最終的にイミド化された形態になり得るポリアミド酸であることが開示されている。

40

【0003】

ポリイミドは、上述の特性を必要とする非常に多くの応用が数多くの産業において常に見出されており、現在、その応用は、特に誘電体として電子デバイスの分野で劇的に増大し続けている。

【0004】

ポリイミドおよびコポリイミドに関する種々の局面を多数の刊行物において見出すことができる。例えば、以下の刊行物を参照されたい。

【0005】

50

Sroog, C. E., J. Polymer Sci.: Part C、第16号、1191(1967)。

Sroog, C. E., J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews、第11巻、161(1976)。

ポリイミド、D. Wilson、H. D. StenzenbergerおよびP. M. Hergethrother編、Blackie、USA: Chapman and Hall、New York、1990。

【0006】

いくつかの用語が下記に定義されているが、これらは、熔融物の状態で加工することが可能であるような高い熱安定性を有する、および好ましい実施形態において熔融物から結晶化したときに回復可能な半結晶化度を示す、といった望ましい性質を同時に有する高性能ポリイミドに関する本発明に関連して使用されている。

10

【0007】

用語「熔融加工可能なポリイミド」は、ポリイミドが何らかの著しい分解を受けることなく、ポリイミドを熔融物の状態で加工して形状化された物品を形成すること（例えば、ペレットなどに押し出し成形すること）ができるように、ポリイミドの融点以上の温度で十分に高い熱酸化安定性および十分に低い熔融粘度をポリイミドが有することを意味する。

【0008】

用語「DSC」は、融点、結晶化ポイントおよびガラス転移温度を含むサンプルの様々な熱特性を正確に測定するために広く使用されている熱分析技術である示差走査熱測定法の省略語である。省略語「DSC」は下記の本文中で用いられている。遅い結晶化速度、中間の結晶化速度および速い結晶化速度ならびに関連する用語の下記の定義は、DSC分析時の徐冷、急冷、再加熱などの走査のもとでDSC分析を実施したときの所与サンプルの挙動に基づいている（詳細については下記を参照のこと）。

20

【0009】

用語「遅い結晶化速度」は、所与のコポリイミドサンプルについて、DSC分析に供されたときに、サンプルが、その熔融物からの徐冷時（すなわち、10 / 分での冷却時）に本質的に何ら結晶化を示さず、しかし続く再加熱のときに結晶化ピークを示すような結晶化速度であることを意味する。さらに、急冷時に結晶化は生じない。

【0010】

用語「中間の結晶化速度」は、所与のコポリイミドサンプルについて、DSC分析に供されたときに、サンプルが、徐冷時に何らかの結晶化を示し、さらに、徐冷後の再加熱のときに何らかの結晶化を示すような結晶化速度であることを意味する。さらに、急冷時に結晶化が生じることにに関する強い証拠はない。

30

【0011】

用語「速い結晶化速度」は、所与のコポリイミドサンプルについて、DSC分析に供されたときに、サンプルが、徐冷および急冷の両方において結晶化ピークを示し、さらに、観測可能な結晶化ピークが、所与サンプルの徐冷後に続く再加熱のときに認められないような結晶化速度であることを意味する。急冷後、何らかの結晶化が再加熱のときに見られることがある。

40

【0012】

用語「ポリマーの熔融物」は、ポリマーが液体状態または実質的に液体の状態にある熔融物として存在することを意味する。ポリマーが結晶性または半結晶性である場合、ポリマーの熔融物はその融点（ T_m ）以上の温度でなければならない。

【0013】

用語「回復可能な半結晶化度」および/または「回復可能な結晶化度」は、半結晶性ポリマーまたは結晶性ポリマーに関連する挙動を意味する。これらは、詳細には、ポリマーの融点よりも高い温度に加熱され、続いてポリマーの融点よりも十分に低い温度に徐冷されたときに、ポリマーが再加熱DSC走査において融点を示す場合に生じるような挙動を意味する。（再加熱DSC走査のときに融点が観測されない場合、そのポリマーは回復可能

50

な結晶化度を示さない。サンプルが T_m 未満の温度で、しかし T_g よりも高い温度に長く置かれるほど、サンプルは、結晶化する可能性が大きくなる。))

【0014】

用語「半結晶性ポリマー」は、少なくとも何らかの結晶性特性を示し、かつ完全ではないが、部分的な結晶性を有するポリマーを意味する。結晶性特性を有する既知のポリマーの大部分または全ては半結晶性であるが、これらもまた少なくとも何らかの非晶質特性を有するために完全な結晶性を有していない。(したがって、結晶性ポリマーの用語は、それが使用されている状況のほとんどまたは全てにおいて技術的には誤った呼称であるが、それに関わらず、使用されていることが多い。)

【0015】

用語「キャッピングされていないコポリイミド(ランダムまたはブロック)」は、キャッピング剤を含まないモノマーの組み合わせ(例えば酸二無水物(acid dianhydride)およびジアミン)からなる反応生成物を意味する。

【0016】

本発明による回復可能な結晶化度を有する半結晶性ポリイミドが熔融加工されることの顕著な利点のいくつかには、溶媒を用いない加工が含まれ、その結果、冗長で費用のかかる溶媒リサイクルが不必要になり、省略できるようになる。高い熱安定性は、350以上の温度における熔融物での加工に不可欠であるだけでなく、高温での適用において使用されるポリイミドにも必要である。半結晶性ポリイミドは、非晶質であるその他類似のポリイミドと比較して多くの場合非常に望ましい。後者に対して前者は、多くの場合、より良好な機械的特性(例えば、特に、より高い弾性率)、特性破壊を伴うことなくより高い温度で使用される能力(例えば、より良好なはんだ付け耐性(solder resistance)、弾性率保持)、より大きな溶媒耐性、より高いクリープ粘度(例えば、時間に関するフィルムまたは他の構造体のひずみに対する変化がより小さいこと)、およびより低い熱膨張係数を有するなど、優れた性質を示すからである。

【0017】

半結晶性ポリイミドが熔融加工可能であると見なされるためには、ポリイミドは、装置能力/限界、およびポリイミドの何らかの著しい熱分解を避けることの両方により熔融加工の実用的限界である約385~395の温度範囲以下の融点を有する必要がある。さらに、ポリイミドは十分に低い熔融粘度を有する必要がある(すなわち、ポリマーの融解温度および熔融加工装置の剪断速度に依存して、最大で約 10^8 ポアズ(これは 10^7 パスカル/秒に等しい)以下でなければならないが、好ましくは最大で 10^4 ポアズ(これは 10^3 パスカル/秒に等しい)以下でなければならない)。ポリマー(例えば、ポリイミド)の融解温度を低下させるために共重合化を使用することができるが、共重合化は、通常、結晶化度の喪失を生じる。先行技術の組成物は、コポリマー組成物において高い程度の半結晶化度を同時に保ちながら、コポリマー組成物の融点(T_{ms})の低下を好適に達成することができなかった。本発明の組成物においては、好適な融解温度および高い程度の半結晶化度の両方が、コモノマーおよびキャッピング剤ならびにブロックコポリイミド組成物中のそれらの相対的な量を慎重に選ぶことによって達成される。

【0018】

最初のDSC加熱走査において融点を示し、かつそれにより結晶性特性を有すると考えられる種々のポリイミドが、米国特許第4,923,968号(Kunimine、チッソ株式会社)に開示されている。この特許に開示されたコポリイミドは、その融点よりも高い温度に加熱されるまでは結晶性または半結晶性であり得るが、本発明者らは、この特許に開示されたコポリイミドが回復可能な再結晶化度を示すことを確認していない。実際、これらのコポリイミドは、その熔融物から冷却されたとき、おそらくは実質的に非晶質であると考えられる。さらに、この特許に開示されたほとんどまたは全てのコポリイミドは、熔融加工性には高すぎる融点、分子量(熔融粘度)および/または熔融粘度を有するために熔融加工することができない。さらに、重合を適度にするための、そして熔融加工性を改善するためのエンドキャッピング処理は教示されていない。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明の選択されたブロックコポリイミドは、好適な実施態様において、それらのコポリイミドが重要な本質的な性質（高い熱安定性、溶融加工性および回復可能な結晶化度）を同時に有する点で先行技術の組成物の欠点を克服する。したがって、本発明のコポリイミドは溶融物の状態で加工され物品を形成することが可能である。加工された物品は、押出し成形品、ファイバー、フィルムおよび成形製品などの所定の形状を有することができ、それらは半結晶性コポリイミドから構成される。また、多くの場合、本発明のコポリイミドは溶融物の状態で（溶融重合を経て）製造することが可能である。

【0020】

ポリマーのいくつかの性質は、各セグメントまたはブロックが特定の望まれる特徴または性質を提供するセグメント化またはブロックコポリマー（コポリマーに関する「ブロック」および「セグメント」なる用語は本明細書において同義語として用いられる）を用いることによって最良に制御され、多様化されることが知られている。典型的な例は、靱性の2つの主成分である剛性および弾性のうち、スチレンブロックが剛性を提供し、ブタジエンブロックが弾性を提供する、スチレン/ブタジエンブロックコポリマーの場合である。スチレンおよびブタジエンブロックのブロック重合によって実現される所望の力学的性質は、経験的な化学式、分子量、および他のパラメーターはいずれの場合にも一定に保たれるという事実にもかかわらず、ランダム重合では実現することができない。

【0021】

したがって、ポリイミドの場合に、与えられた特定の応用例の要求条件に適合するようにその性質を制御するために、このブロック概念を再現する多くの試みがなされてきた。しかし、これまでの試みは全て、部分的または全体に不成功に終わっている。これらの試みが失敗した原因と考えられるポリイミドのいくつかの性質を以下に記載する。

【0022】

第1に、ポリイミドは通常、ほとんどまたは全ての一般的溶媒に不溶性であるために有用である。したがって、ポリイミドは高い溶媒耐性を有する。しかし、不溶性の高いポリイミドを、例えばコーティングの形で適用する方法に関して、この有益な性質自体が重荷になる。したがって、ポリイミドをコーティングとして塗布する従来技術における最も一般的な技法は、かなり溶解性が高いそれぞれのポリ（アミド酸）の溶液を用い、次いで、塗布後に熱または化学的手段によりポリアミド酸に対応するイミドに変換する方法である。セグメント化ポリイミドの調製において同様に有用である別法は、例えばイソシアネート、エポキシド、アセチレン型およびエチレン型不飽和官能基などの末端官能基を有する可溶性オリゴマーまたは前駆体（エステルが多い）を用い、次いで、それを伸長または架橋する方法である。しかし、これらの官能基は熱酸化安定性低下の原因となり、一般にポリマーの性質劣化を引き起こすこともある。

【0023】

第2に、実際にはカルボン酸二無水物のジアミンとの反応生成物であるポリ（アミド酸）の独特の特徴は、それらの成分（ジアミンおよび酸二無水物）が動的平衡を推進する要因に応じて継続的に位置を互換するような、動的平衡の状態に永続的にあるということで、これに対してポリイミドでは典型的にはそのような変化は起こらない。ポリ（アミド酸）の平衡はC. C. Walker, J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem. Ed., 26, 1649 (1988) にさらに詳細に記載されている。二成分ポリ（アミド酸）混合物の再平衡は、M. Ree, D. Y. Yoon, W. Volksen; 「二成分ポリ（アミド酸）混合物の混和性挙動および再平衡 (Miscibility Behavior and Reequilibration of Binary Poly(Amic Acid) Mixture)」、Polymeric Materials; Science & Engineering Proceedings of ACS Division of Polymeric Materials; V60; P. 179~182; Spring 1989 に論じられている。一方、芳香族ポリイミドの場合の平衡は、例えばTakekoshi, T., 「イミド

10

20

30

40

50

基転移反応によるポリエーテルイミドの合成 (Synthesis of Polyetherimides by Transimidization Reaction)、preprints of symposium on Recent Advances in Polyimids and Other High Performance Polymers, Div. Of Polymer Chemistry, Am. Chem. Soc., San Diego, CA, Jan. 1990に記載されているような厳密な条件を必要とする。

【0024】

ポリ(アミド酸)に前述の動的平衡があることから、一般には、2つの異なるポリアミド酸を共に反応させ、同時に、または続いてイミド化して、2つのはっきり異なるセグメントを有するセグメント化コポリイミドを合成することは不可能である。

10

【0025】

米国特許第5202412号において、極性溶媒に可溶性のポリイミドコポリマーオリゴマー前駆体、ポリイミド前駆体を製造する方法、ならびに第1のイミド化セグメント(ブロック)および第2のイミド化セグメント(ブロック)を有し、第1のイミド化セグメントは所与のポリイミド前駆体からなる、ブロックポリイミドコポリマーを製造する方法が開示されている。この特許に開示されている方法によって製造されるブロックポリイミドコポリマーは、アミンおよび無水物の再配列が(1)第1のイミド化セグメント内、および(2)第1のイミド化セグメントと第2のアミド酸セグメント(これは第2のイミド化セグメントの前駆体)との間で実質的に妨げられるような性質を有する。しかし、この特許にはどのようにしてブロックコポリイミドが熔融加工性となりうるか、および/または回復可能な再結晶性を示すかについての教示はない。

20

【0026】

【発明が解決しようとする課題】

前述の考察を考慮して、高い熱安定性を有する高性能ポリイミドであって、熔融物で加工することができ(熔融加工性)、かつ好ましい実施形態において本明細書で定義されるような回復可能な半晶性を示すポリイミドについて、非常に長い間にわたってその必要性が切望されている。しかし、現在のポリイミドの最先端技術ではそのような要望は満たされていない。したがって、本発明はこれらの長く切望されている必要性に対する解決を提供する。

30

【0027】

【課題を解決するための手段】

本発明の一実施態様は、第1のイミド化セグメントおよび第2のイミド化セグメントを含む、セグメント化熔融加工性半晶質ポリイミドコポリマーであって、該コポリマーが以下の工程：

(a) 第1のアミド酸セグメントを調製する工程であって、

第1のアミド酸セグメントは、上記第1のイミド化セグメントの前駆体であり、かつ酸無水物およびアミンからなる群より選択される2つの同じ末端部分を有する第1のアミド酸セグメントを得るための分子比で、第1の酸二無水物を第1のジアミンと反応させた場合の反応生成物であり、

40

第1のアミド酸セグメントを形成するための第1の酸二無水物と第1のジアミンとの組合せが、それぞれ4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、(3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、ピロメリト酸二無水物(PMDA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、(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(6FDA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)との組合せ、および(2,2

50

-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(6FDA)と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せからなる群より選択される工程と、

(b)上記第1のアミド酸セグメントをイミド化して第1のイミド化セグメントを形成する工程と、

(c)上記第1のイミド化セグメントを1以上の反応物と反応させる工程であって、上記1以上の反応物は、(1)第2の酸二無水物および第2のジアミンと、(2)第2のアミド酸セグメントならびに第2の酸二無水物および第2のジアミンからなる群より選択される連結モノマーとからなる群より選択され、

上記(2)におけるジアミンおよび二無水物の間の連結モノマーの選択対象が、約100%の全化学量論を有するポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを生成するのに必要な連結モノマーを選択することによって選ばれる条件のもとで、上記第1のイミド化セグメントが上記1以上の反応物と反応して、第1のイミド化セグメントおよび第2のアミド酸セグメントを含むセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを形成し、

上記第2のアミド酸セグメントが炭素-窒素結合を有するアミド基を介して第1のイミド化セグメントに連結され、

上記第2のアミド酸セグメントを形成するための第2の酸二無水物と第2のジアミンとの組合せが、それぞれ3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せ、および(3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せからなる群より選択される工程と、

(d)上記第2のアミド酸セグメントをイミド化して第2のイミド化セグメントを形成し、そのことによりセグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマーを形成する工程とによって調製されることを特徴とする。

【0028】

本発明において、イミド繰り返し単位を含む対応するホモポリイミドに対して半結晶度を付与する、イミド繰り返し単位を含む第1のイミド化セグメントおよび第2のイミド化セグメントの少なくとも1つが必須であり、要求される。さらに、第1のイミド化セグメントは、前述のセグメント化されたポリイミド/ポリアミド酸コポリマーに対し、反応温度で1以上の反応溶媒に可溶である。

【0029】

好ましい実施態様において、本発明のコポリイミドは、93%から98%の範囲の化学量論量を有し、330 から395 の範囲の融点を示し、およびDSC分析によって決定されるような回復可能な結晶度を示す。好ましくは、本発明のコポリイミドは、385より低い融点、より好ましくは380より低い融点を有する。

【0030】

本明細書中で使用されているように、パーセントで表される用語「化学量論量」は、所与のポリイミドに取り込まれているジアミンの総モル量に対する酸二無水物の総モル量を意味する。酸二無水物の総モル量がジアミンの総モル量に等しい場合、その化学量論量は100パーセントである。これらの2つの成分が等しくない場合、ジアミン総量または二無水物の総量のいずれかがより多い量で存在し、この場合の化学量論量は、少ない量で存在する成分(ジアミンまたは酸二無水物)の、多い量で存在するそのような成分に対するモルパーセントとして表される。一例として、ポリイミドサンプルが、0.98モルの酸二無水物と1.00モルのジアミンとの配合から得られる場合、ジアミンがより大きな量で存在し、このときの化学量論量は98%である。

【0031】

化学量論量が93%未満である場合、コポリイミドは不十分な機械的性質を有する。化学量論量が98%を超える場合、コポリイミドは溶融加工性に対して融点が高すぎて実施可能な、および/または回復可能な結晶化度を示さない。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

本明細書中で使用されている、用語「エンドキャッピング」は、一官能性成分（薬剤）を意味し、無水フタル酸、無水ナフタル酸およびアニリンを含むが、これらに限定されない。それらは、コポリイミドをキャッピングして重合化を適度にし、かつ最終的な熔融重合生成物の熱可塑性を高める。エンドキャッピングは、無水物官能性の総モル数がアミン官能性の総モル数に等しいように、一般には100%まで実施される。無水フタル酸および無水ナフタル酸は、ジアミンが酸二無水物よりも大きなモル量で存在するような場合において好適なエンドキャッピング成分である。アニリンは、酸二無水物がジアミンよりも大きなモル量で存在するような場合において好適なエンドキャッピング成分である。100%のエンドキャッピングを達成するために必要とされるエンドキャッピング成分の割合は、100倍された（1 - 化学量論量）の値の2倍に等しい。一例として、100%のエンドキャッピング処理が実施された95%の化学量論量（ジアミンが過剰）を有するコポリイミドの場合、エンドキャッピング剤の総モル数は、ジアミンの総モル数の10モル%（すなわち、100モルのジアミンに対して10モルのエンドキャッピング剤）でなければならない。

10

【 0 0 3 3 】

他の実施態様において、本発明は、第1のイミド化セグメントおよび第2のアミド酸セグメントを含む、セグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーであって、該コポリマーが以下の工程：

（a）第1のアミド酸セグメントを調製する工程であって、

20

第1のアミド酸セグメントは、上記第1のイミド化セグメントの前駆体であり、かつ酸無水物およびアミンからなる群より選択される2つの同じ末端部分を有する第1のアミド酸セグメントを得るための分子比で、第1の酸二無水物を第1のジアミンと反応させた場合の反応生成物であり、

第1のアミド酸セグメントを形成するための第1の酸二無水物と第1のジアミンとの組合せが、それぞれ4,4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）と1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-133）との組合せ、（3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）と1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-133）との組合せ、ピロメリト酸二無水物（PMDA）と1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-133）との組合せ、（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（6FDA）と1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-133）との組合せ、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）と1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-133）との組合せ、および（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（6FDA）と1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-134）との組合せからなる群より選択される工程と、

30

（b）上記第1のアミド酸セグメントをイミド化して第1のイミド化セグメントを形成する工程と、

（c）上記第1のイミド化セグメントを1以上の反応物と反応させる工程であって、上記1以上の反応物は、（1）第2の酸二無水物および第2のジアミンと、（2）第2のアミド酸セグメントならびに第2の酸二無水物および第2のジアミンからなる群より選択される連結モノマーとからなる群より選択され、

40

上記（2）におけるジアミンおよび酸二無水物の間の連結モノマーの選択対象が、約100%の全化学量論を有するポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを生成するのに必要な連結モノマーを選択することによって選ばれる条件のもとで、上記第1のイミド化セグメントが上記1以上の反応物と反応して、第1のイミド化セグメントおよび第2のアミド酸セグメントを含むセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを形成し、上記第2のアミド酸セグメントが炭素-窒素結合を有するアミド基を介して第1のイミド化セグメントに連結され、

50

上記第2のアミド酸セグメントを形成するための第2の酸二無水物と第2のジアミンとの組合せが、それぞれ3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPD A)と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せ、および(3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)との組合せからなる群より選択される工程

とによって調製されることを特徴とする。このセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーは前述のセグメント化ポリイミドコポリマーに対する前駆体である。

【0034】

【発明の実施の形態】

適当な分子構成を有する新規なセグメント化(ブロック)コポリイミドは、本明細書において、半晶質であり、熔融物から結晶化させることができ、かつ熔融加工性であるようなコポリイミドとして定義される。さらに、好ましい実施形態において、これらのコポリイミドは回復可能な半晶性を示す。これらのブロックコポリイミドは約330 から約385 ~ 395 の範囲の融点を有する。融点および融解温度での熔融粘度を含む、主要な熔融加工性パラメーターは、モノマー、ブロックの長さ、分子量、およびエンドキャッピングのパーセンテージを適当に選択することにより調整することができる。本発明のコポリイミドにおいて適当な分子構成を用いることにより、融点とガラス転移温度との間の温度差のウィンドウ(window)を制御することもできる。

【0035】

本発明の主要な態様は、本発明のセグメント化(ブロック)コポリイミドが配列重合(sequenced polymerization)を用いて製造された時、このコポリイミドの融点低下および他の望ましい性質が生じるが、その一方で所与のコポリイミドの熔融物からの冷却による結晶性が保持されるという驚くべき発見である。ガラス転移温度よりも高温で強度を保持し、次いで、加工に対して、さらに高い温度で融解する半晶質ポリイミドを得ることが非常に望ましい。結晶化できる熱可塑性ポリイミドの鎖中に無作為に配置されると結晶性を破壊し、かつ非晶質であるコモノマーまたはコポリマー単位が、配列された様式で共重合されたとき、予想外に結晶性を保持すること、および結晶の融度を低下させることが見出された。この配列共重合は、モノマーを順序づけて付加するか、または非晶質ポリマーと結晶性ポリマーとをそれぞれ別々に重合した後に組み合わせて鎖を伸長することにより達成される。本発明において製造された新規組成物は、ガラス転移温度よりも高温で結晶化することができ、薄膜、繊維および成形部品の加工に対してより低く、より実用的な温度で融解する。

【0036】

半晶質の熱可塑性ポリイミドの製造には、一般に、約330 ~ 395 付近の成形および押出温度が必要とされる。現在の最先端技術の高温装置を用いて実現でき、およびポリイミドの著しい熱分解が起こるのを防止する上限温度は約385 ~ 395 である。ランダム共重合は結晶の特性を破壊する可能性があるが、配列共重合はより容易に結晶性を保持し、結晶の融点を低下させる。その結果、本発明により、より低く、より実用的な製造温度が達成される。

【0037】

半晶質の全て芳香族のホモポリイミドは、熔融加工性が実現可能な上限以上の融点を有することが多い。一例はBPD A/APB-134ホモポリイミドで、その融点は約400 (比較例3を参照)であり、実用的な熔融加工性のためには高すぎると考えられる。

【0038】

本発明において主要な特徴は、驚くことに、また予想外に、本発明のセグメント化コポリイミドを製造するための配列された様式での共重合は、これらコポリイミドのそれぞれの熔融物からの結晶性を保ちつつ、これらコポリイミドの融点を制御して低下させ、またそれによりこれらブロックコポリイミドに回復可能な結晶性という特徴を付与することである。

【0039】

本発明のセグメント化（ブロック）コポリイミドは、Aは非晶質または半晶質セグメントを表し、Bは半晶質セグメントを表す、A／／Bセグメントまたはブロックからなる構造を有することで特徴付けられる。Aセグメント（ブロック）は軟セグメントと呼ばれ、Bセグメント（ブロック）は硬セグメントと呼ばれる。Aセグメントが適当な溶媒（例えば、DMAC、NMP）にA／Bポリイミド／ポリ（アミド酸）コポリマーを形成するための加工温度で十分に可溶性であるとの条件で、AおよびBはいずれも半晶質であってもよいが、AおよびBセグメントは常に構造が異なり、同一ではない。Aセグメントは非晶質または非常にわずから中等度に半晶質であり、Bセグメントは半晶質であることが好ましい。Aセグメントの主要な特性には、Aセグメントからなるホモポリイミドの有機溶媒（DMACなど）への溶解性と、回復可能な結晶性を破壊することなくBセグメントからなるブロックコポリマーの融点を低下させる能力が含まれる。Bセグメントの主要な特性には、回復可能な結晶性を有することと、ブロックコポリイミドに約395 以下、好ましくは385 以下の融点を与えることが含まれる。

10

【0040】

本発明は、実施形態において、第1のイミド化セグメントおよび第2のアミド酸セグメントを含むセグメント化ポリイミド／ポリアミド酸コポリマーである。

【0041】

第1のイミド化セグメントは、前駆体としての第1のアミド酸セグメント由来で、まず第1の酸二無水物を第1のジアミンと、酸無水物およびアミンからなる群より選択される2つの同じ末端部分を有する第1のアミド酸セグメントを得るための分子比で反応させることにより得られる。続いて、第1のアミド酸セグメントをイミド化して第1のイミド化セグメントを形成する。第1のイミド化セグメントは末端が無水物であることが好ましい。

20

【0042】

前駆体としての第1のアミド酸セグメントを介して、第1のイミド化セグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミン（第2の酸二無水物および第2のジアミンとは独立に）は、それぞれODPAとAPB-133との組合せ、BPDAとAPB-133との組合せ、PMDAとAPB-133との組合せ、6FDAとAPB-133との組合せ、DSDAとAPB-133との組合せ、および6FDAとAPB-134との組合せからなる群より選択される。第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれODPAとAPB-133との組合せ、BPDAとAPB-133との組合せ、PMDAとAPB-133との組合せ、および6FDAとAPB-134との組合せからなる群より選択されることが好ましく、それぞれODPAとAPB-133との組合せ、BPDAとAPB-133との組合せ、およびPMDAとAPB-133との組合せからなる群より選択されることがより好ましく、それぞれODPAとAPB-133との組合せ、およびBPDAとAPB-133との組合せからなる群より選択されることが最も好ましい。低い誘電率を有する物質を必要とする特定の適用のために、第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれ6FDAとAPB-134との組合せ、または6FDAとAPB-133との組合せのいずれかであることが好ましい。

30

【0043】

セグメント化ポリイミド／ポリアミド酸コポリマーにおける第2のアミド酸セグメントは、第1のイミド化セグメントを、（1）第2の酸二無水物および第2のジアミンまたは（2）第2のアミド酸セグメントならびに酸二無水物およびジアミンからなる群より選択される連結モノマーのいずれかである1以上の反応物と反応させることによって得られ、炭素-窒素結合を有するアミド基を介して第1のイミド化セグメントに連結される第2のアミド酸セグメントを形成する。

40

【0044】

前述の（1）の場合、第2のアミド酸セグメントを形成するための第2の酸二無水物と第2のジアミンとの適当な組合せ（第1の酸二無水物および第1のジアミンとは独立に）は、それぞれBPDAとAPB-134との組合せ、およびBTDAとAPB-134との

50

組合せからなる群より選択される。第2の酸二無水物および第2のジアミンは、それぞれBPD AとAPB - 134との組合せであることが好ましい。

【0045】

前述の(2)の場合、適当な第2のアミド酸セグメントはBPD A/APB - 134およびBTDA/APB - 134である。実施例22~27は第2のアミド酸セグメントがBPD A/APB - 134である(2)の場合を例示しており、これはBPD Aを化学量論量の98%含み、したがって過剰のアミノ官能基を有していた。したがって、過剰のアミノ官能基を有するこれらの例では、セグメント化コポリイミドの全化学量論を約100%に上げるために、ジアミンではなく酸二無水物を第1のイミド化セグメントを第2のアミド酸セグメントに連結するための連結モノマーとして用いる。実施例22~27ではBPD Aを連結モノマーとして用いたが、本発明においてはいかなる他の酸二無水物も連結モノマーとして用いることができる。同様に、第2のアミド酸が過剰の酸二無水物の官能基を有する場合には、本発明によればいかなるジアミンも連結モノマーとして用いることができる。

10

【0046】

第2の酸二無水物および第2のジアミンが、最も好ましくはそれぞれBPD AおよびAPB - 134であるとき、前駆体としての第1のアミド酸セグメントを介して第1のイミド化セグメントを形成するための第1の酸二無水物と第1のジアミンとの適当な組合せは、それぞれODPAとAPB - 133との組合せ、BPD AとAPB - 133との組合せ、PMD AとAPB - 133との組合せ、6FDAとAPB - 133との組合せ、DSD AとAPB - 133との組合せ、および6FDAとAPB - 134との組合せからなる群より選択される。第1のアミド酸セグメントおよび第1のイミド化セグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれODPAとAPB - 133との組合せ、BPD AとAPB - 133との組合せ、およびPMD AとAPB - 133との組合せからなる群より選択されることが好ましい。第1のアミド酸セグメントおよび第1のイミド化セグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれODPAとAPB - 133との組合せ、およびBPD AとAPB - 133との組合せからなる群より選択されることがより好ましい。第1のアミド酸セグメントおよび第1のイミド化セグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれODPAとAPB - 133との組合せであることが最も好ましい。

20

30

【0047】

本発明は、もう1つの実施形態において、第1のイミド化セグメントおよび第2のイミド化セグメントを含む、セグメント化溶融加工性ポリイミドコポリマーである。

【0048】

第1のイミド化セグメントは、第1の酸二無水物を第1のジアミンと、酸無水物およびアミンからなる群より選択される2つの同じ末端部分を有する前駆体としての第1のアミド酸セグメントを得るための分子比で反応させることにより得られる。続いて、第1のアミド酸セグメントをイミド化して第1のイミド化セグメントを形成する。

【0049】

前駆体としての第1のアミド酸セグメントを介して、第1のイミド化セグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミン(第2の酸二無水物および第2のジアミンとは独立に)は、それぞれODPAとAPB - 133との組合せ、BPD AとAPB - 133との組合せ、PMD AとAPB - 133との組合せ、6FDAとAPB - 133との組合せ、DSD AとAPB - 133との組合せ、および6FDAとAPB - 134との組合せからなる群より選択される。第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれODPAとAPB - 133との組合せ、BPD AとAPB - 133との組合せ、PMD AとAPB - 133との組合せ、および6FDAとAPB - 134との組合せからなる群より選択されることが好ましく、それぞれODPAとAPB - 133との組合せ、BPD AとAPB - 133との組合せ、およびPMD AとAPB - 133との組合せからなる群より選択されることがより好ましく、それぞれODPAとAPB - 133との組合せ、およ

40

50

びB P D AとA P B - 1 3 3との組合せからなる群より選択されることが最も好ましい。低い誘電率を有する物質を必要とする特定の適用のために、第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれ6 F D AとA P B - 1 3 4との組合せ、または6 F D AとA P B - 1 3 3との組合せのいずれかであることが好ましい。

【0050】

本発明のセグメント化コポリイミドの第2のイミド化セグメントは、第1のイミド化セグメントを、(1)第2の酸二無水物および第2のジアミンまたは(2)第2のアミド酸セグメントならびに二無水物およびジアミンからなる群より選択される連結モノマーのいずれかである1以上の反応物と反応させることによって得られ、炭素-窒素結合を有するアミド基を介して第1のイミド化セグメントに連結される第2のアミド酸セグメントを形成し、続いて第2のアミド酸セグメントをイミド化して第2のイミド化セグメントを形成するが、第2のセグメントを形成するための第2の酸二無水物と第2のジアミンとの組合せ(第1の酸二無水物および第1のジアミンとは独立に)は、それぞれB P D AとA P B - 1 3 4との組合せ、およびB T D AとA P B - 1 3 4との組合せからなる群より選択される。第2の酸二無水物および第2のジアミンは、それぞれB P D AとA P B - 1 3 4との組合せであることが好ましい。

10

【0051】

第2の酸二無水物および第2のジアミンが、最も好ましくはB P D AおよびA P B - 1 3 4であるとき、第1のセグメントを形成するための第1の酸二無水物と第1のジアミンとの適当な組合せは、それぞれO D P AとA P B - 1 3 3との組合せ、B P D AとA P B - 1 3 3との組合せ、P M D AとA P B - 1 3 3との組合せ、6 F D AとA P B - 1 3 3との組合せ、D S D AとA P B - 1 3 3との組合せ、および6 F D AとA P B - 1 3 4との組合せからなる群より選択される。第1のセグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれO D P AとA P B - 1 3 3との組合せ、B P D AとA P B - 1 3 3との組合せ、およびP M D AとA P B - 1 3 3との組合せからなる群より選択されることが好ましい。第1のセグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれO D P AとA P B - 1 3 3との組合せ、およびB P D AとA P B - 1 3 3との組合せからなる群より選択されることがより好ましい。第1のセグメントを形成するための第1の酸二無水物および第1のジアミンは、それぞれO D P AとA P B - 1 3 3との組合せであることが最も好ましい。

20

30

【0052】

本発明のセグメント化熔融加工性ポリイミドコポリマーは、半晶質である第2のセグメント(Bセグメント)を有する。第2のセグメントはコポリマー中に60重量パーセント以上の量で存在することが好ましい。半晶質セグメントはコポリマー中に65から85重量パーセントの範囲の量で存在することがより好ましく、半晶質セグメントはコポリマー中に75から85重量パーセントの範囲の量で存在することがさらに好ましい。

【0053】

本発明のセグメント化熔融加工性ポリイミドコポリマーは、約2,000から約20,000の範囲の数平均分子量(前駆体セグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーでゲル透過クロマトグラフィにより求めた)を有する第1のイミド化セグメントからなり、第1のセグメントは3,000から15,000の範囲の M_n を有することが好ましく、4,000から10,000の範囲の M_n を有することがより好ましく、4,000から8,000の範囲の M_n を有することが最も好ましい。

40

【0054】

第1のイミド化セグメントの数平均分子量(M_n)は、化学量論的不均衡の計算を用いて(すなわち、カロザーズ(Carothers)の式を用いて)第1のイミド化セグメントの所与の分子量に必要な第1の酸二無水物および第1のジアミンの求められる化学量論外の量を決めることにより、非常に厳密に設定することができる。そのような計算は、例えば、Principle of Polymerization, Third Edition, by George Odian, John Wiley and Sons, Inc

50

., New York (1991), p. 82 ~ 87 などの多くのポリマーの教科書に記載されているとおりに行った。

【0055】

実施例のいくつかに例示しているとおりに、選択された第1のイミド化セグメントの滴定分析により求めた数平均分子量は、化学量論的不均衡に基づいて計算した分子量と非常によく一致していた。

【0056】

本発明は、セグメント化溶融加工性半晶質ポリイミドコポリマーおよびそれらの前駆体であるセグメント化ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーの両方を含む。アミド酸セグメントの対応するイミド化セグメントへの変換は、当業者には知られている熱イミド化および/または化学的イミド化を用いて行うことができる(以下の項を参照)。

【0057】

多くの教科書および他の参考文献(例えば、Polyimides, edited by D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, Blackie, USA: Chapman and Hall, New York, 1990を参照)に例示されているとおりに、1以上の二無水物と1以上のジアミンとの溶液中での反応により、最初にポリ(アミド酸)が生じる。典型的な反応温度は室温から約100 である。続いて、ポリ(アミド酸)を高温(例えば約200 ~ 400)に加熱する、および/またはポリ(アミド酸)をトリエチルアミンと無水酢酸との組合せなどの試薬を用いて化学的イミド化にかけることにより、生じたポリ(アミド酸)を対応するポリイミド(および水)に変換することができる。

【0058】

【表1】

(用語解説)

<u>ジアミン</u>	
APB-133	1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン
APB-134	1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (=RODA)
RODA	1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (=APB134)

【0059】

【表2】

10

20

30

酸二無水物	
BPDA	3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
BTDA	3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物
DSDA	3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物
6FDA	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
ODPA	4, 4' -オキシジフタル酸無水物
PMDA	ピロメリト酸二無水物

【 0 0 6 0 】

【 表 3 】

一般	
AA	無水酢酸
CTE	熱膨張係数
DSC	示差走査熱量測定
hr (s)	時間
lb (s)	ポンド
RPM	毎分回転数
TEA	トリエチルアミン
g	グラム
GPa	ギガパスカル
GPC	ゲル透過クロマトグラフィ
J/g	グラムあたりジュール
M _n	数平均分子量 (別に明記されない限り GPC によって求める)
M _n (tit)	滴定によって求めた数平均分子量
M _w	重量平均分子量 (別に明記されない限り GPC によって求める)
M _w (tit)	滴定によって求めた重量平均分子量
MPa	メガパスカル
O/P(X)//Q/R(Y)	Oが第1の酸二無水物であり、Pが第1のジアミンであるOおよびPモノマー由来の第1のイミド化セグメント、ならびにQが第2の酸二無水物およびRが第2のジアミンであるQおよびRモノマー由来の第2のイミド化セグメントからなるブロックコポリイミド。第1および第2のイミド化セグメントは、それぞれXモルパーセントおよびYモルパーセントの量でブロックコポリイミド中に存在する。
PA	無水フタル酸
T _g	ガラス転移温度
T _m	融点 (別に明記されない限り℃)

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

【 表 4 】

溶媒	
DMAC	N, N-ジメチルアセトアミド
NMP	N-メチル-2-ピロリジノン

【0062】

その他

ポリ(アミド酸) = ポリアミド酸 = 酸二無水物とジアミンとの最初の反応生成物であって、ポリイミドの前駆体。

【0063】

【実施例】

(実施例1～21および比較例1～4)

一般

ブロックコポリイミドは全て米国特許第5202412号に開示されている一般的合成法を用いて合成した。用いた酸二無水物およびジアミンは全て高純度ポリマー等級であった。無水N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)を溶媒として用いた。芳香族炭化水素混合物(Aromatic 150、Exxon)をこれらのコポリイミドを合成する際の共沸剤として用いた。比較例のためのランダムコポリイミドを合成するためにも同じモノマー、溶媒などを用いた。それらを用いる前に、全てのモノマーは、ジアミンについては40～50℃、酸二無水物については160℃で終夜乾燥し、次いでびんに入れてこれを密封し、デシケーター中で保存した。以下に報告するGPC分子量は相対値である。

【0064】

(実施例1)

柔軟性ブロック(「A」ブロック)分子量が約10000g/mol(PIとして)のキャッピングされていないODPA/APB-133(50)/BPDA/APB-134(50)ブロックコポリイミドの合成を下記のとおりに行った。得られたサンプルはキャッピングされていないブロックコポリイミドであった。

【0065】

攪拌機、窒素流入口、ディーンスタークトラップ/冷却器、および温度計(約250℃までの目盛付き)を備えた、乾燥した250mlの4頸丸底フラスコを組み立て、反応順序開始の直前にヒートガンを用いて乾燥した。反応フラスコに8.1290gのODPAおよびNMP(30ml)を加え、緩やかな攪拌を開始した。APB-133(7.2389g)をふた付き容器に秤量し、NMP(30ml)を加え、混合物をAPB-133が全て溶解するまで攪拌した。次いで、得られたジアミン溶液を、反応フラスコに緩やかに攪拌しながら加えた。NMP(10ml)を用いて容器を洗浄し、得られた洗液をフラスコに加えた。(工程#3終了時の加えたNMP全容量(ml)は70mlで、混合物は約17.5%が固体であった。)

得られた反応混合物を30分間にわたって攪拌した。

【0066】

ディーンスタークトラップをAromatic 150液(Exxon)で完全に満たした。アルミホイルを断熱材としてディーンスタークトラップの周りに巻き付けた。Aromatic 150液(8ml)を容器中の反応混合物に加え、得られた反応混合物を180℃で約90分間加熱した。反応温度を180℃で3時間維持し、その間、冷却器から凝縮液が一定速度で滴下し、水がディーンスタークトラップに回収された。

【0067】

反応器内を通過する窒素気流を増大させ(約2倍)、フラスコの関係する部分をヒートガンで約5分間加熱してフラスコ内部に付着した凝結物を除去し、次いで窒素気流の速度を

10

20

30

40

50

通常に戻した。反応フラスコが45 に冷えるまで加熱を停止し、次いで反応混合物を終夜60～70 に保持した。(以後のこの実施例に係る全ての実施例では、この時点で、より低い設定で熱をかけて反応混合物を45 に保ち、後述するB P D A / A P B - 1 3 4の追加を同じ日に45 の温度が確立された後に行った。)

【0068】

B P D A (7 . 4 9 6 4 g) ならびに14 mlのNMP (洗浄液として) を反応混合物に緩やかに攪拌しながら加えた。A P B - 1 3 4 (7 . 8 7 0 8 g) を栓付き容器に秤量し、NMP (2 5 ml) を加え、得られた混合物を溶液となるまで攪拌した。この溶液は滴下するまで栓をしたままにした。A P B - 1 3 4 溶液を、滴下漏斗を用いて攪拌中の反応混合物に30分かけて滴下した。滴下終了時に、NMP (1 0 ml) を用いて栓付き容器を洗浄し、洗液を反応混合物に加えた。(この時点での反応混合物のおよその容量は150 mlであった。合計119 mlのNMPを添加した。)滴下完了後、反応混合物を45 で1時間にわたって攪拌し、次いで室温でさらに終夜にわたって攪拌した。得られた中間生成物、ポリイミド/ポリアミド酸コポリマーを集め、乾燥した栓付き容器に保存した。

10

【0069】

中間体ポリイミド/ポリアミド酸としてのこのサンプルに関するGPC分子量測定により、次の結果を得た： $M_w = 352\text{ K}$ および $M_n = 162\text{ K}$ 。

【0070】

前述の中間体ポリイミド/ポリアミド酸溶液サンプルを、ウェーハー上にスピンコーティングし、大気中135 で30分間予備焼き付けし、窒素中350 で60分間焼き付けし、ウェーハー支持体を腐食除去し、薄膜を水で洗浄し、次いで乾燥することによりポリイミド薄膜サンプルに変換して、特徴付け (characterization) 試験に適した最終ポリイミド薄膜サンプルを得た。このポリイミド薄膜は1回目のDSCスキャンで融点367を示した。

20

【0071】

(注釈：実施例1では、A P B - 1 3 4 添加後の最初の反応混合物はゲル化してゴム状の稠性を示した。これを固体分約20重量%から約15重量%に希釈してスピンコーティングがうまくいく溶液とした。)

(実施例2)

「A」ブロックのサイズが10KのO D P A / A P B - 1 3 3 (4 0) / / B P D A / A P B - 1 3 4 (6 0) ブロックコポリイミド (キャッピングされていない) の合成を、実施例1の記載と類似の様式で、モノマーの量を次のとおり調整して行った：O D P A を 8 . 1 2 7 7 g ; A P B - 1 3 3 を 7 . 2 3 7 8 g ; B P D A を 1 1 . 3 5 0 5 g ; および A P B - 1 3 4 を 1 1 . 6 9 9 3 g 。最初の反応混合物 (B P D A および A P B - 1 3 4 を添加し、45 に加熱した後) は粘性が高かった。これを20 mlの無水NMPで希釈し、中等度の粘性の反応混合物として、これをうまくスピンコーティングして特徴付けのためのポリイミド薄膜サンプルを作成した (実施例1と同様) 。このポリイミド薄膜は1回目のDSCスキャンで融点375を示した。

30

【0072】

中間体ポリイミド/ポリアミド酸としてのこのサンプルのGPC分子量分析により、次の結果を得た： $M_w = 393\text{ K}$ および $M_n = 183\text{ K}$ 。

40

【0073】

(実施例3)

「A」ブロックのサイズが5KのO D P A / A P B - 1 3 3 (5 0) / / B T D A / A P B - 1 3 4 (5 0) ブロックコポリイミド (キャッピングされていない) の合成を、実施例1の記載と類似の様式で、モノマーの量を次のとおり調整して行った：O D P A を 8 . 3 4 6 0 g ; A P B - 1 3 3 を 7 . 0 2 1 0 g ; B T D A を 7 . 6 1 4 4 g ; および A P B - 1 3 4 を 7 . 7 5 4 0 g 。反応混合物 (B T D A および A P B - 1 3 4 を添加し、45 に加熱した後) を室温で週末の間にわたって攪拌し、中等度の粘性の溶液として、

50

これを直接スピンコーティングして（実施例 1 と同様）特徴付けのためのポリイミド薄膜サンプルとした。このポリイミド薄膜は 1 回目の D S C スキャンで低融点 3 5 8 および高融点 3 9 1 を示した。

【 0 0 7 4 】

中間体ポリイミド / ポリアミド酸としてのこのサンプルの G P C 分子量分析により、次の結果を得た： $M_w = 98\text{ K}$ および $M_n = 50\text{ K}$ 。

【 0 0 7 5 】

（比較例 1）

「A」ブロックのサイズが 5 K の O D P A / A P B - 1 3 3 (5 0) / / P M D A / A P B - 1 3 3 (5 0) ブロックコポリイミド（キャッピングされていない）の合成を、実施例 1 の記載と類似の様式で、モノマーの量を次のとおりに調整して行った： O D P A を 8 . 3 4 6 2 g ; A P B - 1 3 3 (第 1 のジアミンとして) を 7 . 0 2 0 1 g ; P M D A を 5 . 8 1 3 0 g ; および A P B - 1 3 3 (第 2 のジアミンとして) を 8 . 6 3 5 4 g 。ポリイミド / ポリアミド酸反応混合物（第 2 のジアミンおよび第 2 の酸二無水物を添加し、4 5 に加熱した後）を通常の様式で終夜にわたって攪拌し、中等度の粘性の溶液として、これを直接スピンコーティングして（実施例 1 と同様）特徴付けのためのポリイミド薄膜サンプルとした。このポリイミド薄膜は 1 回目の D S C スキャンで融点を示さなかった。

【 0 0 7 6 】

中間体ポリイミド / ポリアミド酸としてのこのサンプルの G P C 分子量分析により、次の結果を得た： $M_w = 64.8\text{ K}$ および $M_n = 29.7\text{ K}$ 。

【 0 0 7 7 】

（比較例 2）

「A」ブロックのサイズが 5 K の 6 F D A / A P B - 1 3 3 (5 0) / / B P D A / 4 , 4 - O D A (5 0) ブロックコポリイミド（キャッピングされていない）の合成を、実施例 1 の記載と類似の様式で、モノマーの量を次のとおりに調整して行った： 6 F D A を 9 . 5 3 6 7 g ; A P B - 1 3 3 (第 1 のジアミンとして) を 5 . 8 3 0 8 g ; B P D A を 8 . 5 3 4 0 g ; および 4 , 4 - O D A (第 2 のジアミンとして) を 6 . 1 1 8 8 g 。ポリイミド / ポリアミド酸反応混合物（第 2 のジアミンおよび第 2 の酸二無水物を添加し、4 5 に加熱した後）を通常の様式で終夜にわたって攪拌し、中等度の粘性の溶液として、これを直接スピンコーティングして特徴付けのためのポリイミド薄膜サンプルとした。このポリイミド薄膜は 1 回目の D S C スキャンで融点を示さなかった。

【 0 0 7 8 】

中間体ポリイミド / ポリアミド酸としてのこのサンプルの G P C 分子量分析により、次の結果を得た： $M_w = 118\text{ K}$ および $M_n = 33.9\text{ K}$ 。

【 0 0 7 9 】

（比較例 3）

「A」ブロックのサイズが 5 K の O D P A / A P B - 1 3 3 (5 0) / / D S D A / A P B - 1 3 4 (5 0) ブロックコポリイミド（キャッピングされていない）の合成を、実施例 1 の記載と類似の様式で、モノマーの量を次のとおりに調整して行った： O D P A を 8 . 3 4 5 0 g ; A P B - 1 3 3 (第 1 のジアミンとして) を 7 . 0 2 2 4 g ; D S D A を 7 . 9 9 7 3 g ; および A P B - 1 3 4 (第 2 のジアミンとして) を 7 . 3 6 9 3 g 。ポリイミド / ポリアミド酸反応混合物（第 2 のジアミンおよび第 2 の酸二無水物を添加し、4 5 に加熱した後）を通常の様式で終夜にわたって攪拌し、中等度の粘性の溶液として、これを直接スピンコーティングして特徴付けのためのポリイミド薄膜サンプルとした。このポリイミド薄膜は 1 回目の D S C スキャンで融点を示さなかった。

【 0 0 8 0 】

中間体ポリイミド / ポリアミド酸としてのこのサンプルの G P C 分子量分析により、次の結果を得た： $M_w = 114\text{ K}$ および $M_n = 59.1\text{ K}$ 。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

(比較例 4)

「A」ブロックのサイズが 5 K の O D P A / A P B - 1 3 3 (5 0) / / B P D A / P P D (5 0) ブロックコポリイミド (キャッピングされていない) の合成を、実施例 1 の記載と類似の様式で、モノマーの量を次のとおりに調整して行った: O D P A を 8 . 3 4 5 5 g ; A P B - 1 3 3 (第 1 のジアミンとして) を 7 . 0 2 1 0 g ; B P D A を 1 1 . 0 0 8 8 g ; および P P D (第 2 のジアミンとして) を 4 . 3 5 8 9 g 。ポリイミド / ポリアミド酸反応混合物 (第 2 のジアミンおよび第 2 の酸二無水物を添加し、4 5 に加熱した後) を通常の様式で終夜にわたって攪拌し、中等度の粘性の溶液として、これを直接スピンコーティングして特徴付けのためのポリイミド薄膜サンプルとした。このポリイミド薄膜は 1 回目の D S C スキャンで融点を示さなかった。

10

【 0 0 8 2 】

中間体ポリイミド / ポリアミド酸としてのこのサンプルの G P C 分子量分析により、次の結果を得た: $M_w = 238\text{ K}$ および $M_n = 118\text{ K}$ 。

【 0 0 8 3 】

(実施例 4)

示差走査熱量測定 (D S C) を用いて (前述の実施例および比較例に示すとおり) 、前述の実施例 1 ~ 3 に示す 3 つのブロックコポリイミドサンプル、ならびに前述の比較例 1 ~ 4 に一部を示した約 1 5 ~ 2 0 の他のブロックコポリイミドの熱挙動を特徴付けた。各サンプルについて、2 0 / 分の走査速度で室温から 5 0 0 までの D S C スキャンを 1 回行った。個々の実施例に記載のとおり、実施例 1 ~ 3 のブロックコポリイミドサンプルはそれぞれ D S C 融点挙動を示し (すなわち、D S C トレースで特徴的な融点曲線を示し) 、これらブロックコポリイミドそれぞれが半晶質の性質を有することが判明した。それとは著しく異なり、他の 1 5 ~ 2 0 のサンプル群 (比較例 1 ~ 4 のサンプルを含む) では D S C 融点挙動を示すものはなく、それらが基本的に非晶質の性質を有することが明らかであった。

20

【 0 0 8 4 】

(実施例 5)

柔軟性ブロック (「 A 」ブロック) 分子量が約 1 0 0 0 0 g / モル (P I として) のキャッピングされた O D P A / A P B - 1 3 3 (5 0) / / B P D A / A P B - 1 3 4 (5 0) ブロックコポリイミドの合成を、以下に記載のとおり実施した。

30

【 0 0 8 5 】

全てのモノマーは、ジアミンについては 4 0 ~ 5 0 で、二無水物については 1 6 0 で終夜乾燥し、次いでびんに入れてこれを密封し、デシケーター中で保存した。攪拌機、窒素流入口、ディーンスタークトラップ / 冷却器、および温度計 (約 2 5 0 までの目盛付き) を備えた、乾燥した 2 5 0 m l の 4 頸丸底フラスコを組み立て、反応順序開始の直前にヒートガンを用いて乾燥した。反応フラスコに 8 . 1 2 8 8 g の O D P A および N M P (3 0 m l) を加え、緩やかな攪拌を開始した。A P B - 1 3 3 (7 . 2 3 7 1 g) をふた付き容器に秤量し、N M P (3 5 m l) を加え、混合物を A P B - 1 3 3 が全て溶解するまで攪拌した。次いで、得られたジアミン溶液を、反応フラスコに緩やかに攪拌しながら加えた。N M P (5 m l) を用いて容器を洗浄し、得られた洗液をフラスコに加えた。(上記工程終了時の加えた N M P 全容量 (m l) は 7 0 m l で、混合物は約 1 7 . 5 % が固体であった。) 得られた反応混合物を 3 0 分間にわたって攪拌した。

40

【 0 0 8 6 】

ディーンスタークトラップを A r o m a t i c 1 5 0 液 (E x x o n) で完全に満たした。アルミホイルを断熱材としてディーンスタークトラップの周りに巻き付けた。A r o m a t i c 1 5 0 液 (8 m l) を容器中の反応混合物に加え、得られた反応混合物を 1 8 0 まで約 9 0 分かけて加熱した。反応温度を 1 8 0 で 3 時間にわたって維持し、その間、冷却器から凝縮液が一定速度で滴下し、水がディーンスタークトラップに回収された。反応器内を通過する窒素気流を増大させ (約 2 倍) 、フラスコの関係する部分をヒートガンで約 5 分間加熱してフラスコ内部に付着した凝結物を除去し、次いで窒素気流の速

50

度を通常の初期速度に戻した。反応フラスコが 45 に冷えるまで加熱を停止し、次いでより低い設定で熱をかけて反応混合物を 45 に保った。B P D A (7 . 2 7 1 0 g) ならびに 1 0 m l の N M P (洗浄液として) を反応混合物に緩やかに攪拌しながら加え、攪拌を 1 0 分間続けた。次いで無水フタル酸 (P A 、 0 . 2 2 6 4 g) を、 4 m l の N M P を洗浄液に用いて反応混合物に加えた。A P B - 1 3 4 (7 . 8 7 1 0 g) を栓付き容器に秤量し、N M P (3 0 m l) を加え、得られた混合物を溶液となるまで攪拌した。この溶液は滴下するまで栓をしたままにした。前述の A P B - 1 3 4 溶液を、滴下漏斗を用いて、攪拌中の反応混合物に 3 0 分かけて滴下した。滴下終了時に、N M P (1 0 m l) を用いて栓付き容器を洗浄し、洗液を反応混合物に加えた (この時点での反応混合物のおよその容量は 1 5 0 m l であった。合計 1 1 9 m l の N M P を添加した) 。滴下完了後、反

10

【 0 0 8 7 】

用いた化学的イミド化法を以下に示す。窒素パージング (流入 / 流出口) および攪拌機を備えた化学的イミド化用の 1 0 0 m l 反応容器 (フラスコ + ヘッド) を組み立てた。 (通常はこれらの 2 ~ 4 つを同時に行った。) 前述のブロック P I / P A A コポリイミドサンプル (5 0 . 0 g) を反応容器に加えた。2 つの清浄で乾燥した 1 0 m l メスピペット (0 . 0 2 m l の目盛付き) を用い、1 つは無水酢酸を秤量し、もう 1 つはトリエチルアミンを秤量した。コポリイミドサンプルを中等度に攪拌しながら、指定された量 (下記) の無水酢酸 (A A) を反応混合物に加えた。反応混合物は混濁した。澄明で均質な反応混合物が得られるまで室温で攪拌を続けた。攪拌を続けながら、指定された量のトリエチルアミン (E t ₃ N) を反応混合物に加えた。 (トリエチルアミンを加えると直後に沈殿が生じた。) 攪拌を室温で約 6 時間 (または終夜) 続け、この間、反応混合物中に生じた塊を定期的に崩した。

20

【 0 0 8 8 】

反応混合物を、電力をかけたワーリングブレンダー内のメタノール中に注ぎ、ポリイミドの沈殿を生じさせた。得られた沈殿を、ろ紙をつけたブフナー漏斗を用い、減圧濾過によって集めた。得られた固体を連続 2 夜にわたって乾燥した。第 1 夜はサンプルを減圧乾燥器中、1 0 0 で乾燥した。第 2 夜は約 2 0 0 ~ 2 1 0 に設定した減圧乾燥器中で最終乾燥を行った。最終乾燥後、大きい塊があれば全て崩して、妥当な均質性の粉末を得た。得られた粉末サンプルを分析および特徴付けに用いた。

30

【 0 0 8 9 】

実施例 5 で用いた化学的イミド化試薬の量を以下に示す。

【 0 0 9 0 】

【 表 5 】

実施例	A A の量 (m l)	E t ₃ N の量 (m l)
5	3.31	4.88

40

【 0 0 9 1 】

このポリイミドサンプルは、1 回目の D S C スキャンで融点 3 7 4 および融解熱 1 1 . 4 J / g を示した。2 回目および 3 回目の D S C スキャン中には融点を示さず、したがって、回復可能な半晶性は示さなかった。

【 0 0 9 2 】

(実施例 6 ~ 1 3)

以下に挙げた他の 8 つのキャッピングされたブロックコポリイミドの合成を、前述の実施

50

例 5 と同様の様式で、使用する化学的イミド化試薬の量およびモノマーの量だけは次のとおり調整して行った。

【 0 0 9 3 】

【表 6】

実施例	キャッピングされたブロックコポリイミド	A セグメントの分子量
6	ODPA/APB-133(50)//BPDA/APB-134(50)	7.5K
7	ODPA/APB-133(50)//BPDA/APB-134(50)	5K
8	ODPA/APB-133(60)//BPDA/APB-134(40)	10K
9	ODPA/APB-133(40)//BPDA/APB-134(60)	10K
10	ODPA/APB-133(30)//BPDA/APB-134(70)	10K
11	ODPA/APB-133(20)//BPDA/APB-134(80)	10K
12	ODPA/APB-133(20)//BPDA/APB-134(80)	7.5K
13	ODPA/APB-133(20)//BPDA/APB-134(80)	5K

10

【 0 0 9 4 】

【表 7】

化学的イミド化試薬の量

実施例	AA の量 (m l)	E t ₃ N の量 (m l)
6	3.34	4.93
7	3.40	5.02
8	2.68	3.96
9	3.93	5.81
10	4.56	6.73
11	5.18	7.66
12	5.19	7.67
13	5.22	7.71

20

30

【 0 0 9 5 】

【表 8】

モノマーの量

実施例	
6	ODPAを8. 2012 g ; APB-133を7. 1663 g ; BPDAを7. 2024 g ; APB-134を7. 9404 g ; PAを0. 2243 g
7	ODPAを8. 3442 g ; APB-133を7. 0214 g ; BPDAを7. 0654 g ; APB-134を8. 0821 g ; PAを0. 2200 g
8	ODPAを9. 7542 g ; APB-133を8. 6853 g ; BPDAを5. 7350 g ; APB-134を6. 3808 g ; PAを0. 1786 g
9	ODPAを8. 1282 g ; APB-133を7. 2389 g ; BPDAを11. 0092 g ; APB-134を11. 6993 g ; PAを0. 3425 g
10	ODPAを8. 1282 g ; APB-133を7. 2384 g ; BPDAを17. 2387 g ; APB-134を18. 0819 g ; PAを0. 5361 g
11	ODPAを8. 1290 g ; APB-133を7. 2384 g ; BPDAを29. 7002 g ; APB-134を30. 8453 g ; PAを0. 9249 g
12	ODPAを8. 2006 g ; APB-133を7. 1660 g ; BPDAを29. 6316 g ; APB-134を30. 9160 g ; PAを0. 9227 g
13	ODPAを8. 3456 g ; APB-133を7. 0209 g ; BPDAを29. 4949 g ; APB-134を31. 0572 g ; PAを0. 9185 g

*実験11～13は250ml反応容器 (他の全ての実験で用いた) の代わりに500ml容器で行った。

【0096】

(実施例14)

実施例5～13からの粉末ポリイミドサンプルをそれぞれDSC分析にかけて、サンプルの融点、ガラス転移、および結晶化特性をその構造上の特徴と関連付けて決定した。1回目の500℃までのDSC分析は、反復スキャンDSC分析中のサンプルの適当な上限温度(T_{u1})を決定するために行った。この T_{u1} は、それよりも高温では明らかな分解が起こる温度よりも低い、全ての著明な転移(融解、ガラス転移など)の温度よりも高くなるように選択した。それぞれの場合に、反復スキャンDSCのために元のサンプルは廃棄して代わりに新しいサンプルを用いた。

【0097】

次いで、反復スキャンDSCを次の様式で行った：

- 1) 室温から T_{u1} まで10℃/分で1回目の加熱スキャン。
- 2) T_{u1} から室温まで10℃/分で低速冷却スキャン。
- 3) 室温から T_{u1} まで10℃/分で2回目の加熱スキャン。
- 4) T_{u1} から室温まで非制御の急冷スキャン。
- 5) 室温から500℃まで10℃/分で3回目の加熱スキャン。

【 0 0 9 8 】

サンプルは、全て 1 回目の D S C スキャン中に 1 回目の D S C 融点挙動を示し（下記の 1 回目加熱）、これらのコポリイミドは半晶質であることが明らかとなった。A ブロック対 B ブロックの比が 3 0 : 7 0 または 2 0 : 8 0 のブロック組成物だけが所望の回復可能な半晶性を示すことが判明し、これらのサンプルでは D S C 融解挙動が 3 回のスキャン（1 回目加熱、2 回目加熱、および 3 回目加熱）全てで見られ、サンプルが溶融物から結晶化できることを示している。

【 0 0 9 9 】

これらのコポリイミドについて測定した特定の性質を以下に示す。

【 0 1 0 0 】

【表 9】

コポリイミド	M _n	M _w	1 回目加熱 MP、HOF	2 回目加熱 MP、HOF	3 回目加熱 MP、HOF
実施例 5	78K	137K	374, 11.4	なし	なし
実施例 6	66.5K	115K	369, 11.5	なし	なし
実施例 7	66.9K	105K	363, 10.5	なし	なし
実施例 8	82.8K	163K	362, 10.8	なし	なし
実施例 9	56.8K	120K	378, 15.6	限界	375, 7.1
実施例 10	66.8K	134K	381, 15.5	379, 11.5	381, 13.0
実施例 11	66.1K	135K	382, 16.7	382, 16.1	382, 20.6
実施例 12	63.3K	178K	383, 24.5	378, 17.4	377, 18.9
実施例 13	61.5K	153K	381, 23.8	372, 15.6	370, 15.3

M_nおよびM_w値はGPCにより求めた。

Kは1000倍を意味する。

MPは℃で測定したDSC融点。

HOFはJ/gで測定したDSC融解熱。

【 0 1 0 1 】

実施例 1 0 ~ 1 3 のコポリイミドは 1 回目冷却スキャンおよび / または 2 回目加熱スキャン中にもかなりの大きさの結晶化ピークを示した。ピークは 2 8 6 ~ 3 1 8 の範囲で見られ、融解熱は 1 3 ~ 1 8 , 1 ジュール / グラムの範囲であった。

【 0 1 0 2 】

（実施例 1 5）

選択されたブロックおよびランダムコポリイミドサンプルを、キャピラリーレオメーターを用い、溶融粘度について特徴付けた。測定は 1 0 0、2 0 0、5 0 0、1 0 0 0、および 2 0 0 0 秒⁻¹ の 5 つの異なるずり速度で行った。通常は 1 つのずり速度で 2 回の測定を行い、その速度は通常は 1 0 0 0 秒⁻¹ であった。代表的ブロックおよびランダムコポリイミドで得られた結果を以下に示す。

【 0 1 0 3 】

【表 1 0】

10

20

30

40

50

コポリイミド	見かけ粘度 (ずり速度(SR)500/秒での Pa.S)
ODPA/APB-133(20)//BPDA/APB-134(80) ブロック* M_w =約60K	100
ODPA/APB-133(20)//BPDA/APB-134(80) ブロック* M_w =約110~180K	1245-1950
ODPA(20)/BPDA(80)/APB-133(20)/APB-134(80) ランダム、比較例5 M_w =約180K	956
ODPA(20)/BPDA(80)/APB-133(20)/APB-134(80) ランダム** M_w =約90K	113

10

20

*これらのブロックコポリイミドは実施例1の一般法を用い、モノマーの量を示された2つのセグメントのモルパーセンテージに対応するように合わせて調製した。

**このランダムコポリイミドは比較例5の一般法を用い、モノマーの量を示された2つのセグメントのモルパーセンテージに対応するように合わせて調製した。

【0104】

30

これらの溶融粘度測定により、ずり速度500/秒で見かけ粘度100Pa.Sを示す、 M_w = 約60KのODPA/APB-133//BPDA/APB-134ブロックコポリイミドは、添加剤をまったく加えず溶融加工性であるために十分低い溶融粘度を有するという重要な結果が示された。

【0105】

(比較例5)

6モル%の無水フタル酸エンドキャップを有するODPA(20)/BPDA(80)/APB-133(20)/APB-134(80)ランダムコポリイミドの合成とDSC融解挙動および溶融粘度についての特徴付けを、前述の対応するブロックコポリイミドとの比較のために行った。このランダムテトラポリイミドの合成を下記のとおりに行った。

40

【0106】

全てのモノマーは、ジアミンについては40~50 で、酸二無水物については160で終夜にわたって乾燥し、次いでびんに入れてこれを密封してテープを巻き、デシケーター中で保存した。攪拌機、窒素流入口、ディーンスタークトラップ/冷却器、および温度計(約250 までの目盛付き)を備えた、乾燥した250mlの4頸丸底フラスコを組み立て、反応順序開始の直前にヒートガンを用いて乾燥した。反応フラスコにNMP(60ml)を加え、緩やかな攪拌を開始した。攪拌中の反応混合物にODPA(8.2006g)およびBPDA(29.6316g)を粉末で加えてスラリーとして、10mlのNMPを洗浄液として用いて酸二無水物の粉末サンプルを反応フラスコに全て移した。APB-133(7.1654g)およびAPB-134(30.9160g)のNMP(

50

170 ml) 溶液を調製し、滴下の準備をした滴下漏斗に加えた。無水フタル酸 (0.9227 g) および NMP (洗浄液として 10 ml) を攪拌中の反応混合物に加え、その後ただちに次の工程を行った。前述のジアミン溶液を攪拌中の反応混合物に 10 ~ 20 分かけて加えた。追加の NMP (5 ml) を洗浄液として加えた。(合計 298 ml の NMP を加えた。およその反応混合物容量は 374 ml であった。) 得られたポリアミド酸混合物を室温で終夜にわたって攪拌した。ポリアミド酸混合物の GPC 分析により、次の分子量データを得た: $M_n = 94.8 \text{ K}$ および $M_w = 180 \text{ K}$ 。

【0107】

得られた中間体ポリイミド/ポリアミド酸混合物のサンプルを、6.35 ml の無水酢酸および 9.39 ml のトリエチルアミンを用いて前述の化学的イミド化にかけ、このランダムコポリイミドの固体粉末サンプルを得た。このランダムコポリイミドは DSC 分析により、1 回目の DSC スキャンで融点 326 および融解熱 11.9 J/g であることが判明した。融点 DSC 曲線は非常に広幅 (相当するブロックコポリイミドと比べて) であった。2 回目および 3 回目スキャンでは融点挙動は観察されず、このランダムコポリイミドは回復可能な半晶性を示さないことが明らかとなった。1 回目のスキャンにおける融点挙動で証明されるとおり、最初の半晶性は有している。

【0108】

(比較例 6)

BPDA/APB-134/PA を 98/100/4 としたポリイミドの調製 (8% の化学量論的な酸二無水物)

BPDA (14.414 g、0.04899 モル) および DMAc (175 ml) を混合してスラリーを形成した (BPDA の DMAc への溶解性は非常に低い)。攪拌しながらスラリーに PA (0.296 g) を加え、次いで攪拌中のスラリーに APB-134 (14.617 g、0.05 モル) を加えた。得られた混合物を室温で終夜にわたって攪拌して BPDA/APB-134/PA のポリアミド酸溶液として、以下の特徴を有していることが確認された。インヘレント粘度 = $\eta_{inh} = 0.86$ デシリットル/グラム (dl/g)。

【0109】

前述のポリアミド酸溶液を以下の方法を用いて化学的にイミド化し、PA でエンドキャッピングされた BPDA/APB-134 ホモポリイミドとした。前述のポリアミド酸溶液に攪拌しながら TEA (0.72 ml) および AA (1.08 ml) を加え、得られた混合物を 30 で 18 時間にわたって攪拌したところ、30 で約 1 時間後にサンプルのゲル化が認められた。得られたポリイミドを、ワーリングブレンダーに入れたメタノール中、500 ml のメタノールに対しポリマー溶液約 10 g の比を用いて単離した。濾過後、500 ml のメタノールによる追加のワーリングブレンダー処理を行い、続いて窒素および減圧下、200 で一定の重量になるまで乾燥した。

【0110】

得られたポリイミドを DSC で特徴付けた。DSC 試験は室温から最低 410 までの加熱スキャンを 3 回と、続いて各加熱スキャンの間の冷却スキャンにより実施した。各スキャンについてガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_c)、および融点 (T_m) を測定した。結晶化温度は結晶化転移の DSC 出力のピークとし、融点は融解転移の DSC 出力のピークとした。この BPDA/RODA ホモポリイミドに関して、 T_m 測定値は 2 回目加熱では 403、1 回目加熱では 404 であった。 T_g 測定値は 200 (2 回目加熱) および 218 (3 回目加熱) であり、 T_c (2 回目加熱) 測定値は 222 であった。このエンドキャッピングされたホモポリイミドは半晶質で回復可能な半晶性を示す (2 回目および 3 回目熱スキャンで観察された融点により証明されている) が、その 400 を超える融点は熔融加工性とするには高すぎる。したがってこれは比較例である。

【0111】

(実施例 16 ~ 19)

一般

本実施例は、選択された他のブロックコポリイミドが半晶質で、390 未満の融点ならびに回復可能なDSC融点挙動を示すことを例示する。最初に合成して試験した他の約25の、異なるモノマーおよびA:Bブロック比を有するキャッピングされたブロックコポリイミド組成物群から、次の4つがDSC(示差走査熱量測定)分析により半晶質ポリイミドであり、所望の融点範囲内で所望の回復可能なDSC融点挙動を示すことが判明した。回復可能なDSC融点挙動は、ポリマーサンプルが望まれるとおり溶融物から再結晶可能であることの重要な指標である。これらのブロックコポリイミドはそれぞれ、米国特許第5202412号に記載の合成法を用いてポリイミド/ポリアミド酸ブロックコポリマーの溶液として得られ、エンドキャッピングは通常無水フタル酸により化学量論上の97%までであった。得られたPI/PA溶液を化学的イミド化にかけて、加工および乾燥後にポリイミド粉末サンプルとして、これをDSC分析にかけて以下に示す熱特性(T_g 、 T_m 、および T_c など)を得た。

【0112】

【表1】

ブロックコポリイミド ^a	実施例
BPDA/APB・133(20)//BPDA/APB・134(80)7.5K	16
PMDA/APB・133(20)//BPDA/APB・134(80)7.5K	17
6FDA/APB・133(20)//BPDA/APB・134(80)7.5K	18
6FDA/APB・134(20)//BPDA/APB・134(80)7.5K	19

^a 上の4つのブロックコポリイミドの合成を実施例16~19に示す。

【0113】

(実施例16)

柔軟性ブロック(「A」ブロック)分子量が7500g/モル(PIとして)のキャッピングされたBPDA/APB-133(20)//BPDA/APB-134(80)ブロックコポリイミドの合成を、以下に記載のとおり実施した。サンプルを酸二無水物における化学量論の97モル%とし、6モル%の無水フタル酸でエンドキャッピングした。合成を行うために以下の工程を実施した。

【0114】

全てのモノマーは、ジアミンについては40~50 で、酸二無水物については160 で終夜乾燥し、次いでびんに入れてこれを密封し、デシケーター中で保存した。攪拌機、窒素流入口、ディーンスタークトラップ/冷却器、および温度計(約250 までの目盛付き)を備えた、乾燥した500mlの4頸丸底フラスコを組み立て、反応順序開始の直前にヒートガンを用いて乾燥した。500mlのフラスコ内で最初の反応容量約85mlに温度計がつかないように装置を調節した。反応フラスコにBPDA(7.9896g)およびNMP(30ml)を加え、緩やかな攪拌を開始した。

【0115】

APB-133(7.37711g)をふた付き容器に秤量し、NMP(35ml)を加え、混合物をAPB-133が全て溶解するまで攪拌した。次いで、得られたジアミン溶液を、反応フラスコに緩やかに攪拌しながら加えた。NMP(5ml)を用いて容器を洗浄し、得られた洗液をフラスコに加えた。(上記工程終了時の加えたNMP全容量(ml)は70mlで、混合物は約17.5%が固体であった。)得られた反応混合物を30分間にわたって攪拌した。

【0116】

ディーンスタークトラップをAromatic 150液(Exxon)で完全に満たした。アルミホイルを断熱材としてディーンスタークトラップの周りに巻き付けた。Aromatic 150液(8ml)を容器中の反応混合物に加え、得られた反応混合物を180 まで約90分かけて加熱した。反応温度を180 で3時間維持し、その間、冷却器から凝縮液が一定速度で滴下し、水がディーンスタークトラップに回収された。反応器

内を通過する窒素気流を増大させ（約2倍）、フラスコの関係する部分をヒートガンで約5分間加熱してフラスコ内部に付着した凝結物を除去し、次いで窒素気流の速度を通常の初期速度に戻した。反応フラスコが45℃に冷えるまで加熱を停止し、次いでより低い設定で熱をかけて反応混合物を45℃に保った。B P D A（29.6327g）ならびに110mlのNMP（洗浄液として）を反応混合物に緩やかに攪拌しながら加え、攪拌を10分間続けた。次いで無水フタル酸（P A、0.9227g）を、10mlのNMPを洗浄液に用いて反応混合物に加えた。A P B - 134（30.9154g）を栓付き容器に秤量し、NMP（100ml）を加え、得られた混合物を溶液となるまで攪拌した。この溶液は滴下するまで栓をしたままにした。前述のA P B - 134溶液を滴下漏斗を用いて攪拌中の反応混合物に5～10分かけて滴下した。滴下終了時に、NMP（8ml）を用いて栓付き容器を洗浄し、洗液を反応混合物に加えた。（この時点での反応混合物のおよその容量は374mlであった。合計298mlのNMPを添加した。）滴下完了後、反応混合物を45℃で1時間にわたって攪拌し、次いで室温でさらに終夜にわたって攪拌した。得られた中間生成物である、約20重量%の固体を含むポリイミド/ポリアミド酸コポリマー溶液を集め、乾燥した栓付き容器に保存した。このポリイミド/ポリアミド酸反応混合物は中等度の粘性を有するものであった。これを以下に示す方法を用いて化学的にイミド化し、D S C分析（前述の性質を提供するため）に向けたブロックコポリイミドのポリイミド粉末サンプルを得た。

10

【0117】

用いた化学的イミド化法を以下に示す。窒素パージング（流入/流出口）および攪拌機を備えた化学的イミド化用の100ml反応容器（フラスコ+ヘッド）を組み立てた。（通常はこれらの2～4つを同時に行った。）前述のブロックP I / P A Aコポリイミドサンプル（50.0g）を反応容器に加えた。2つの清浄で乾燥した10mlメスピペット（0.02mlの目盛付き）を用い、1つは無水酢酸を秤量し、もう1つはトリエチルアミンを秤量した。コポリイミドサンプルを中等度に攪拌しながら、指定された量（下記）の無水酢酸（A A）を反応混合物に加えた。反応混合物は混濁した。澄明で均質な反応混合物が得られるまで室温で攪拌を続けた。攪拌を続けながら、指定された量のトリエチルアミン（E t₃N）を反応混合物に加えた。（トリエチルアミンを加えると直後に沈殿が生じた。）攪拌を室温で約6時間（または終夜）続け、この間、反応混合物中に生じた塊を定期的に崩した。

20

30

【0118】

反応混合物を、電力をかけたワーリングブレンダー内のメタノール中に注ぎ、沈殿を生じさせた。得られた沈殿を、ろ紙をつけたブフナー漏斗を用い、減圧濾過によって集めた。得られた固体を連続2夜乾燥した。第1夜はサンプルを減圧乾燥器中、100℃で乾燥した。第2夜は約200～210℃に設定した減圧乾燥器中で最終乾燥を行った。最終乾燥後、大きい塊があれば全て崩して、妥当な均質性の粉末を得た。得られた粉末サンプルを分析および特徴付けに用いた。

【0119】

実施例16で用いた化学的イミド化試薬の量を以下に示す。

【0120】

40

【表12】

実施例	AAの量 (ml)	E t ₃ Nの量 (ml)
16	5.19	7.67

【0121】

50

(実施例 17 ~ 19)

この一連の実施例(上記)における他の3つのキャッピングされたブロックコポリイミドの各合成を、前述の実施例 16 と同様の様式で、ブロック P I / P A A の合成に使用するモノマーの量および化学的イミド化試薬の量だけは次のとおりに調整して行った。

【0122】

【表 13】

モノマーの量

実施例	
17	PMDAを6.8049 g ; APB-133を8.5620 g ; BPDAを29.6347 g ; APB-134を30.9127 g ; PAを0.9228 g
18	6FDAを9.6077 g ; APB-133を5.7583 g ; BPDAを29.6278 g ; APB-134を30.9187 g ; PAを0.9226 g
19	6FDAを9.6077 g ; APB-134を5.7577 g ; BPDAを29.6284 g ; APB-134を30.9192 g ; PAを0.9226 g

10

20

【0123】

【表 14】

化学的イミド化試薬の量

実施例	AAの量 (ml)	Et ₃ Nの量 (ml)
17	5.19	7.67
18	5.20	7.67
19	5.20	7.67

30

【0124】

(実施例 20)

実施例 16 ~ 19 からの粉末ポリイミドサンプルをそれぞれ D S C 分析にかけて、サンプルの融点、ガラス転移、および結晶化特性をその構造上の特徴と関連付けて決定した。1 回目の D S C 分析は、反復スキャン D S C 分析中のサンプルの適当な上限温度 (T_{u1}) を決定するために行った。この T_{u1} は、それよりも高温では明らかな分解が起こる温度よりも低いが、全ての著明な転移(融解、ガラス転移など)の温度よりも高くなるように選択した。それぞれの場合に、反復スキャン D S C のために元のサンプルは廃棄して代わりに新しいサンプルを用いた。

【0125】

次いで、反復スキャン D S C を次の様式で行った：

50

40

- 1) 室温から T_{u1} まで 10 / 分で 1 回目の加熱スキャン。
- 2) T_{u1} から室温まで 10 / 分で低速冷却スキャン。
- 3) 室温から T_{u1} まで 10 / 分で 2 回目の加熱スキャン。
- 4) T_{u1} から室温まで急冷スキャン。
- 5) 室温から 500 まで 10 / 分で 3 回目の加熱スキャン。

【0126】

この一連のブロックコポリイミドの DSC 試験結果を以下に要約して示す。試験した多くのブロック組成物 (約 25) のうちの少数だけが DSC 分析により半晶質であると判明し、所望の回復可能な DSC 融点挙動も示したのはさらに少なかった。さらに、これらのブロックコポリイミドは速い再結晶速度論を示すことが明らかとなり、これは大きな利点となりうる。これらのブロックコポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は、先の実施例に記載の ODP A / APB - 133 / / BPDA / APB - 134 ブロックコポリイミドサンプルまたは比較例に記載のランダムコポリイミドよりも幾分高い。

【0127】

これらのコポリイミドについて測定した特定の性質を以下に示す。

【0128】

【表 15】

コポリイミド	Mn	Mw	1 回目加熱 MP、HOF	2 回目加熱 MP、HOF	3 回目加熱 MP、HOF
実施例 16	61K	138K	387, 27.9	380, 19.9	372, 18.9
実施例 17	測定 不能	測定 不能	386, 19.8	379, 18.1	375, 18.9
実施例 18	21K	51.2K	386, 25.3	382, 17.4	378, 19.7
実施例 19	48K	133K	386, 31.7	383, 19.2	379, 20.6

M_n および M_w 値は GPC により求めた。

K は 1000 倍を意味する。

MP は $^{\circ}\text{C}$ で測定した DSC 融点。

HOF は J/g で測定した DSC 融解熱。

【0129】

前述のキャッピングされたブロックコポリイミドサンプルはそれぞれ、回復可能な DSC 融解挙動を示すことが判明し、約 380 で最も顕著であった (融解熱 / ポリマー重量 (g) で測定)。この挙動は、これらのコポリイミドがそれぞれ、溶液から最初に得られる際に半晶質であり、さらに熔融加工性の PI に対して望まれるとおり熔融物から結晶化することを示すものである。(BPDA / APB - 134 を「B」ブロックとして含むこれらのブロックコポリイミドとは対照的に、対応する BPDA / APB - 134 のホモポリイミドは融点が 400 を超える - 比較例 6 を参照。)

【0130】

(比較例 7)

6 モル % の無水フタル酸エンドキャップ (化学量論的な酸二無水物の 97%) を有する BPDA / APB - 133 (20) / APB - 134 (80) ランダムコポリイミドの合成と DSC 融解挙動および熔融粘度についての特徴付けを、前述の対応するブロックコポリイミドとの比較のために行った。このランダムテトラポリイミドの合成を下記のとおりに行った。

【0131】

全てのモノマーは、ジアミンについては40～50 で、酸二無水物については160で終夜乾燥し、次いでびんに入れてこれを密封してテープを巻き、デシケーター中で保存した。攪拌機、窒素流入口、ディーンスタークトラップ/冷却器、および温度計(約250 までの目盛付き)を備えた、乾燥した250mlの4頸丸底フラスコを組み立て、反応順序開始の直前にヒートガンを用いて乾燥した。反応フラスコにNMP(100ml)を加え、緩やかな攪拌を開始した。攪拌中の反応混合物にBPDA(18.8119g)を粉末で加えてスラリーとして、10mlのNMPを洗浄液として用いて酸二無水物の粉末サンプルを反応フラスコに全て移した。APB-133(3.6878g)およびAPB-134(15.4582g)のNMP(60ml)溶液を調製し、滴下の準備をした滴下漏斗に加えた。無水フタル酸(0.4614g)およびNMP(洗浄液として4ml)を攪拌中の反応混合物に加え、その後ただちに次の工程を行った。前述のジアミン溶液を攪拌中の反応混合物に10～20分かけて加えた。追加のNMP(8ml)を洗浄液として加えた。(合計149mlのNMPを加えた。およその反応混合物容量は187mlであった。)

【0132】

得られたポリアミド酸混合物を室温で終夜にわたって攪拌した。ポリアミド酸混合物のGPC分析により、次の分子量データを得た： $M_n = 49.2\text{ K}$ および $M_w = 142\text{ K}$ 。

【0133】

得られた中間体ポリイミド/ポリアミド酸混合物のサンプルを、5.19mlの無水酢酸および7.67mlのトリエチルアミンを用いて前述の化学的イミド化にかけ、このランダムコポリイミドの固体粉末サンプルを得た。このランダムコポリイミドはDSC分析により、1回目のDSCスキャンで融点352 および融解熱21.1 J/gであることが判明した。融点DSC曲線は非常に広幅(相当するブロックコポリイミドと比べて)であった。2回目のDSC加熱スキャンにおいて、融点は348 であったが、融解熱は3.0 J/gまで劇的に低下した。3回目加熱スキャンでは融点挙動はまったく認められなかった。したがって、このコポリイミドは、半晶質である(1回目のスキャンおよび2回目のスキャンにおける一部の融解挙動によって証明された)が、著しい回復可能な半晶性は示さないと特徴付けられた。

【0134】

(実施例22～27)

これらの実施例は、下記の配列重合を達成するための別法を用いて合成した、回復可能な結晶性を有するブロックコポリイミドを例示する。6つのブロックコポリイミドを、ODPA、BPDA、APB-133、およびAPB-134を含む酸二無水物およびジアミン成分を用いて調製した。無水フタル酸エンドキャッピングは用いなかった。

【0135】

配列重合法を用いたが、これはまず一連のODPA/APB-133の可溶性オリゴマーポリイミドを対応するポリアミド酸の熱イミド化により製造することからなる。アミノ官能基が過剰のこれらの物質1つずつを、一定量のBPDA/APB-134のポリアミド酸であって、化学量論量の98%のBPDAを含むポリアミド酸と別々に混合した。次いで、全ての過剰アミノ基を消費するために必要な量のBPDAを加えることによってコポリマーを形成した。得られたコポリマーはBPDA/APB-134の未変換のアミド酸鎖セグメントに連結されたODPA/APB-133のイミド化鎖セグメントで構成されていた。

【0136】

前述の部分的にイミド化されたブロックコポリマーを、無水酢酸およびトリエチルアミンを用いて全てイミド化されたブロックコポリイミドに完全に変換し、各コポリイミドをブレンダー内で過剰のアセトンにより粉末ポリイミド樹脂として単離した。生成物を200 で窒素および減圧下、一定重量になるまで乾燥した後、さらに特徴付けおよび有用性の証明を行った。詳細を以下に示す。

【0137】

ODPA / APB - 133 の調製 - パート A

窒素充填グローブボックス内で、APB - 133 の溶液に下記の量の ODPA を撈拌しながら加えた。反応混合物を 3 時間にわたって撈拌し、次いでまず試薬等級のキシレン 40 ml を加え、還流下で撈拌後、イミド化の水がディーンスタークトラツプに回収された。キシレンをストリツピング除去後、得られたオリゴマ-イミドは可溶性であった。

【0138】

【表16】

実施例	アミン過剰%	量 (g または ml)		
		APB-133(g)	ODPA(g)	NMP(ml)
22	50	5.847	3.102	53.4
23	40	5.847	3.723	57.1
24	30	5.847	4.343	60.8
25	20	5.847	4.964	64.5
26	10	5.847	5.584	68.2
27	2	5.847	6.080	71.1

10

20

【0139】

BPDA / APB - 134 の調製 - パート B

各オリゴマ-イミド調製物 (パート A) に対し、以下のポリアミド酸を製造した。窒素充填グローブボックス内で、一定量 (23.287 g) の APB - 134 を 277 ml の無水 NMP に溶解した。この溶液に、23.066 グラムの BPDA を撈拌しながら 20 分かけて加えた。混合物を終夜にわたって撈拌すると、澄明なポリアミド酸が得られた。

【0140】

ブロックコポリアミド酸 / イミドの調製 - パート C

パート A の各ポリイミドオリゴマ-サンプルをパート B のポリアミド酸サンプルの 1 つと組み合わせた。下記に示すとおり、必要な量の BPDA を NMP と共に加え、得られた反応混合物を 4 時間にわたって撈拌して、6 つコポリアミド酸 / イミド (実施例 22 ~ 27 からのサンプル) を得た。

【0141】

【表17】

30

実施例	追加のB P D A	NMPの量
22	3.5984	20.9
23	2.9780	17.2
24	2.3576	13.5
25	1.7372	9.8
26	1.1168	6.1
27	0.6204	3.1

10

【 0 1 4 2 】

全てイミド化されたブロックコポリイミドの調製 - パートD

パートCの各コポリアミド酸/イミドを、そのそれぞれ100グラムをトリエチルアミン13mlおよび無水酢酸9mlと混合し、次いで反応混合物を窒素下で24時間放置することにより、全てイミド化されたブロック(配列)コポリイミドに化学的に変換した。生成物をブレンダー内、アセトン中で沈殿させた。濾過後、生成物をブレンダー内で中等度の濾過により2回アセトン洗浄した。それぞれの場合に、樹脂を減圧乾燥器内で窒素下200で一定の重量になるまで乾燥した。

20

【 0 1 4 3 】

各サンプルをDSCで分析した。DSC分析はMettler TA 3000システムおよび大きいアルミニウム皿を用いて実施した。ポリマーは窒素下で乾燥を保ち、分析の直前に秤量した。サンプル重量は35から50mgの範囲で、40mgが好ましく、10分の1ミリグラムの位まで秤量した。サンプルにMettler装置でキャップをし、皿のキャップに小さい孔を開けた後、DSC分析を400まで10/分の速度で行った。皿と内容物をドライアイス中でただちに急冷した。次いでサンプルを窒素下で400まで同じ速度で加熱し、再度急冷した。3回目の試行が望ましい場合には、同じ加熱速度および最高温度を適用した。

30

【 0 1 4 4 】

【表18】

表 1. ODP A/APB-133//BPDA/APB-134のキャッピングされていない配列コポリイミド*

実施例	～DP ODPA /APB-133	DSC 施行 回数	Tg		Tc		Tg		Tc		Tm	
			℃	℃	℃	J/G	℃	℃	℃	J/G	℃	J/G
22	2	2	221	266	373	10.8	224	283	6.9	367	11.7	
	2	3	216	270	364	14.8	224	-	-	-	-	
23	3	2	219	262	375	13.5	218	262	9.1	374	17.3	
	3	3	216	256	367	9.9	216	265	2.4	362	13.7	
24	>3	2	220	263	372	14.3	218	262	9.1	375	17.3	
	>3	3	215	264	361	13.8	217	271	5.4	357	10.6	
25	5	2	218	268	366	9.0	217	259	8.5	375	17.6	
	5	3	222	-	-	-	215	257	4.6	364	14.3	
26	10	2	218	264	369	7.0	213	254	7.5	381	17.6	
	10	3	222	-	-	-	213	251	2.8	376	13.4	
27	20	2	208	242	395	14.1	206	237	3.3	393	20.6	
	20	3	220	-	384	12.8	191	-	-	382	14.4	

*全てのポリマーでAPB-133/APB-134の比率=20/80

ODPA/BPDAの比率は、実施例22では10/90、実施例23では12/88、実施例24では14/86、
 実施例25では16/84、実施例26では18/82、実施例27では20/80

～DP=およその重合度

【0145】

結果が明らかに示すとおり、これらのブロック（配列）コポリイミドでは独特の回復可能な結晶性の保持が見られる。

【0146】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高い熱安定性、溶融加工性および回復可能な結晶化度といった特性を同時に有するポリイミドコポリマーを提供することが可能となる。本発明にもとづくコポリマーは、溶融加工性であるための適当に低い溶融粘度を本質的に有するか、または特定の添加物を加えることによって溶融加工性であるための適当に低い溶融粘度を有するようにすることが可能である。また、コポリマーの融点およびガラス転移温度の調整は、その分子構成を変えることによって達成することが可能である。したがって、本発明のポリイミドコポリマーは溶融物の状態で加工され物品を形成することが可能であり、加工された物品は、押出し成形品、ファイバー、フィルムおよび成形製品などの所定の形状を有する。また、多くの場合、本発明のコポリマーは溶融重合を経て製造することも可能であるため、製造工程において冗長で費用のかかる溶媒リサイクルが不必要となる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン アール・ドッド
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウイルミントン ウインターバリー レーン 10
3
- (72)発明者 ジョン エー・クロイツ
アメリカ合衆国 43220 オハイオ州 コロンバス マッコイ ロード 1614
- (72)発明者 ブライアン シー・オウマン
アメリカ合衆国 43147 オハイオ州 ピカリントン チャールズ コート 1582ビー

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開平04-306232(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 73/00-26