

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5552164号
(P5552164)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月30日 (2014. 5. 30)

(51) Int. Cl.

C08G 65/40 (2006.01)

F I

C08G 65/40

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2012-523574 (P2012-523574)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月10日 (2010. 12. 10)
 (65) 公表番号 特表2013-501124 (P2013-501124A)
 (43) 公表日 平成25年1月10日 (2013. 1. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2010/008857
 (87) 国際公開番号 W02011/071340
 (87) 国際公開日 平成23年6月16日 (2011. 6. 16)
 審査請求日 平成24年2月6日 (2012. 2. 6)
 (31) 優先権主張番号 10-2009-0123540
 (32) 優先日 平成21年12月11日 (2009. 12. 11)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 308026894
 アイユーシーエフ・エイチワイユー (イン
 ダストリー・ユニバーシティ コーオペレ
 ーション ファウンデーション ハンヤン
 ユニバーシティ)
 IUCF-HYU (Industry-U
 niversity Cooperati
 on Foundation Hanya
 ng University)
 大韓民国 133-070 ソウル ソン
 ドング ヘンダン・ドン 17
 (74) 代理人 110000800
 特許業務法人創成国際特許事務所

最終頁に続く

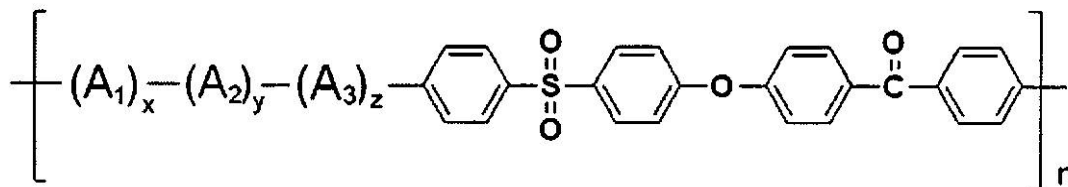
(54) 【発明の名称】 透明性と高耐熱性とを有するポリアリーレンエーテル系重合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

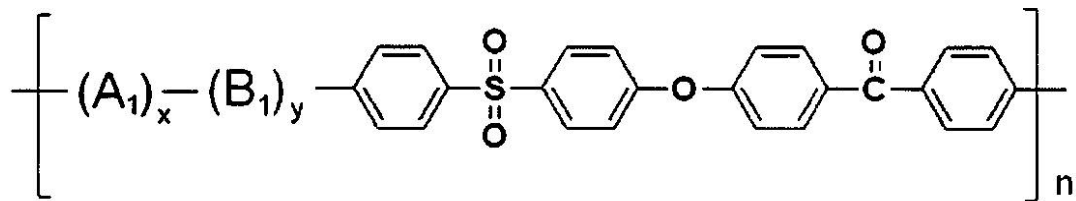
下記の化学式 (1 a) または化学式 (1 b) の反復単位を含み、少なくとも 1 つ以上の
 カルド系芳香族ジオール単量体由来の構造を含有するポリアリーレンエーテル系重合体：

【化 1】



(1 a)

【化 2】



(1 b)

前記化学式で、

A_1 、 A_2 、 A_3 は、カルド系芳香族ジオール単量体であり、

B_1 は、非カルド系芳香族ジオール単量体であり、

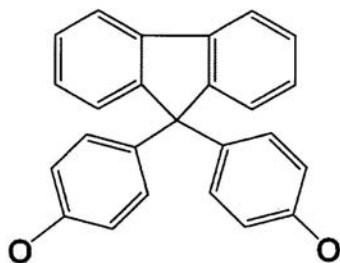
前記化学式 (1 a) で、 $x + y + z = 1$ であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ であり、

前記化学式 (1 b) で、 $x + y = 1$ であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ であり、

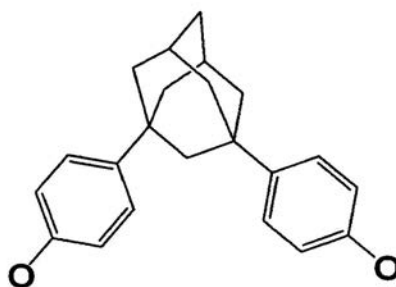
n は、1 ないし 780 の整数であり、

前記カルド系芳香族ジオール単量体は、下記の化学式 (d - 1) ないし化学式 (d - 6) のうちから選択された何れか 1 つである

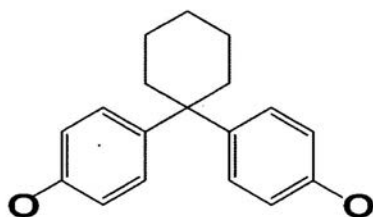
【化 3】



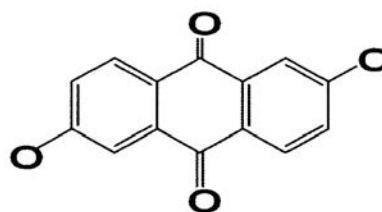
(d - 1)



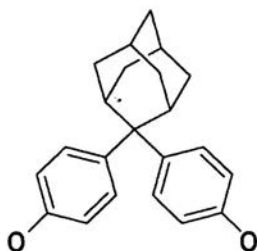
(d - 2)



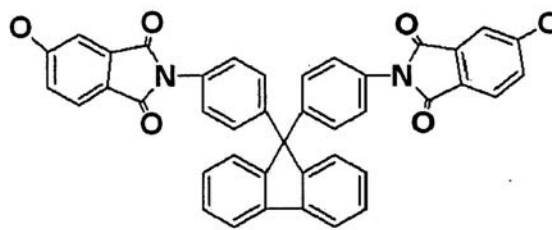
(d - 3)



(d - 4)



(d - 5)



(d - 6)

【請求項 2】

前記重合体の数平均分子量が、3,000 ~ 500,000 であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアリーレンエーテル系重合体。

10

20

30

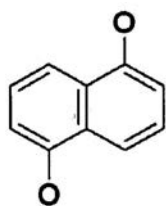
40

50

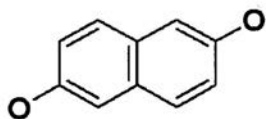
【請求項 3】

前記非カルド系芳香族ジオール単量体は、下記の化学式 (d - 7) ないし化学式 (d - 9) のうちから選択された何れか 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアリーレンエーテル系重合体：

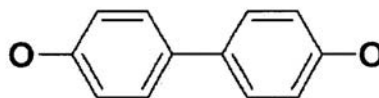
【化 4】



(d - 7)



(d - 8)



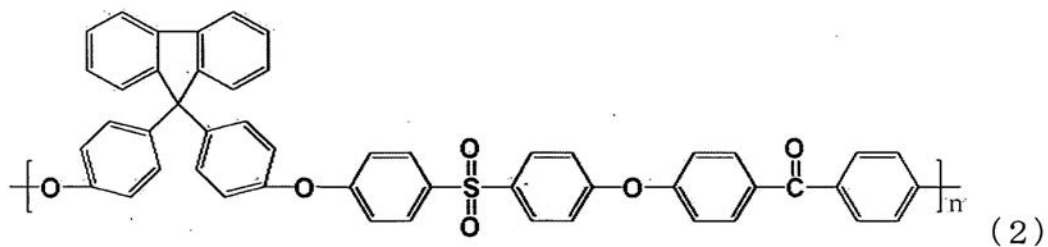
(d - 9)

10

【請求項 4】

下記の化学式 (2) ないし化学式 (12) のうちから選択される反復単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリアリーレンエーテル系重合体：

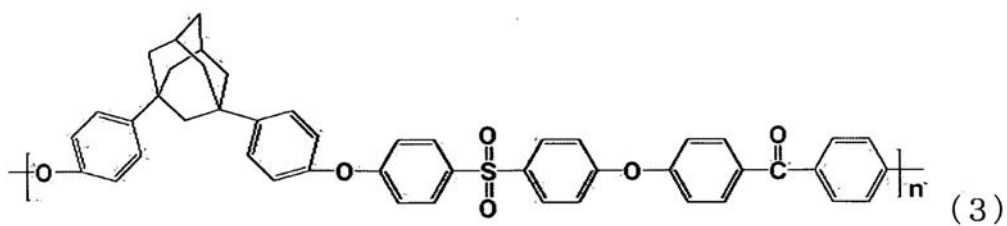
【化 5】



(2)

20

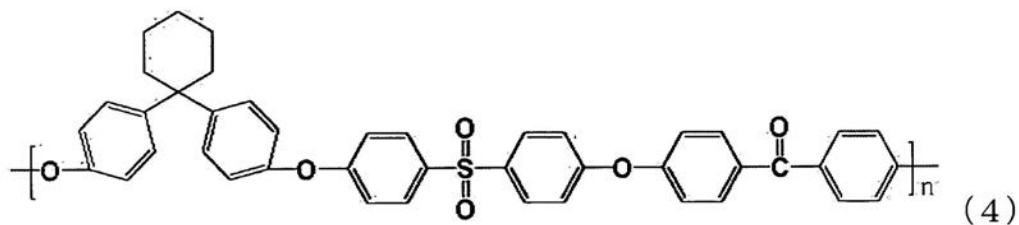
【化 6】



(3)

30

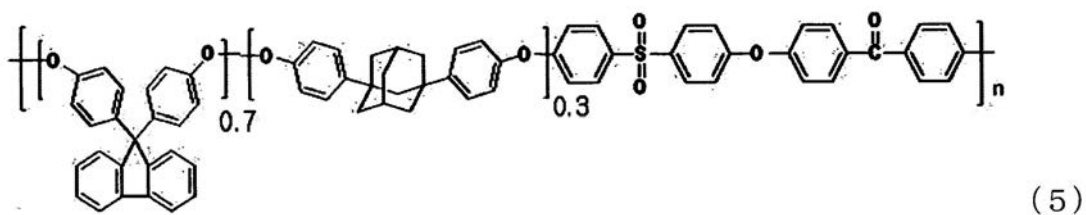
【化 7】



(4)

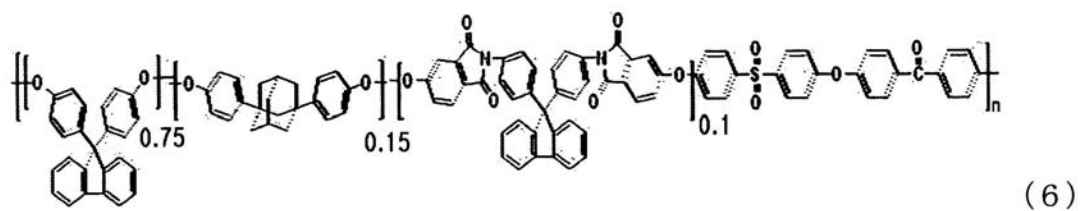
40

【化 8】

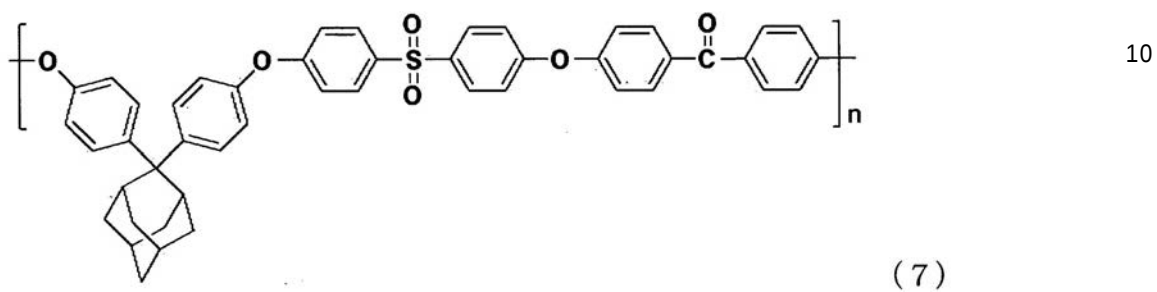


(5)

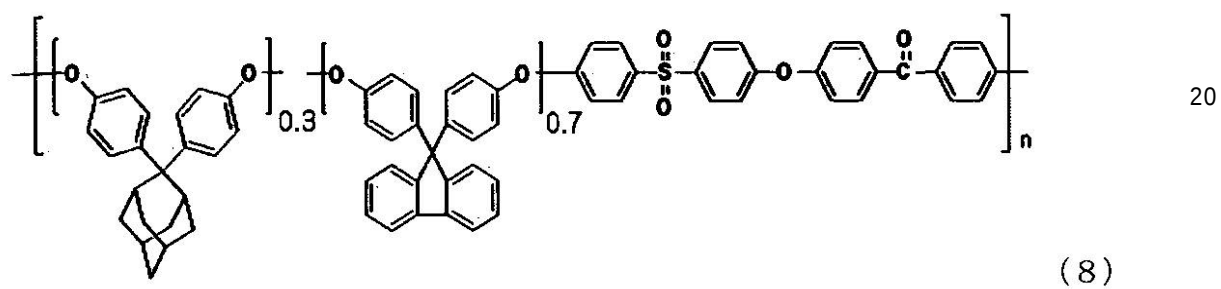
【化 9】



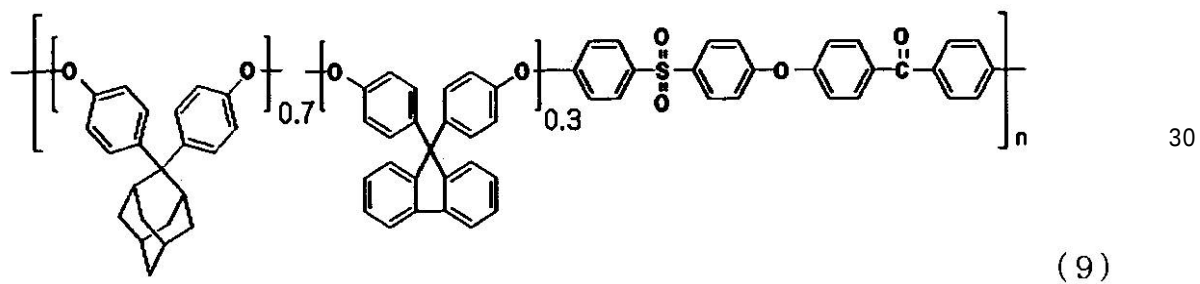
【化 10】



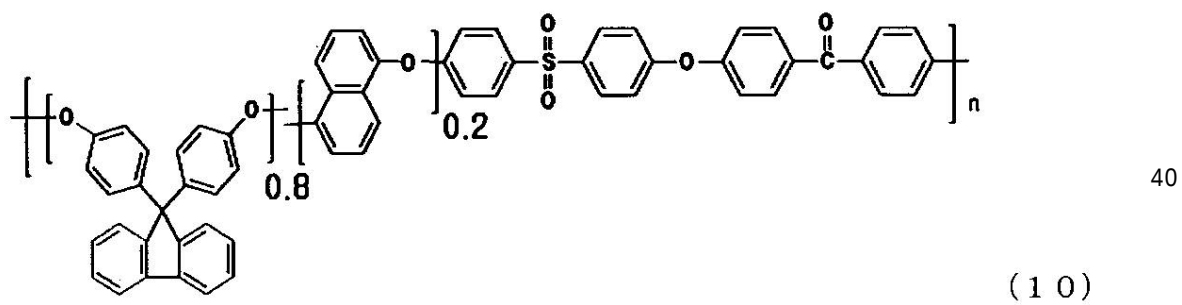
【化 11】



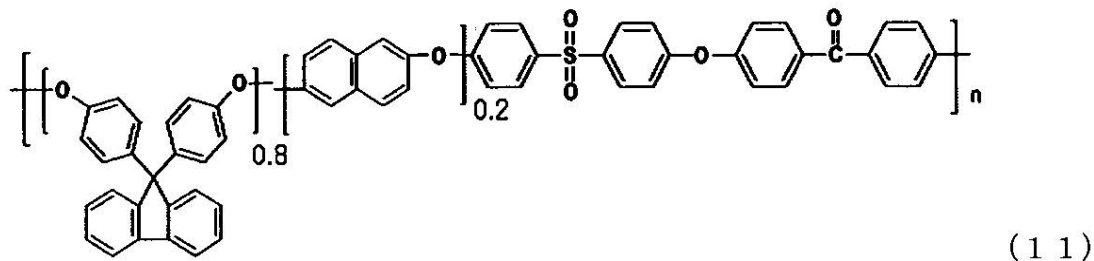
【化 12】



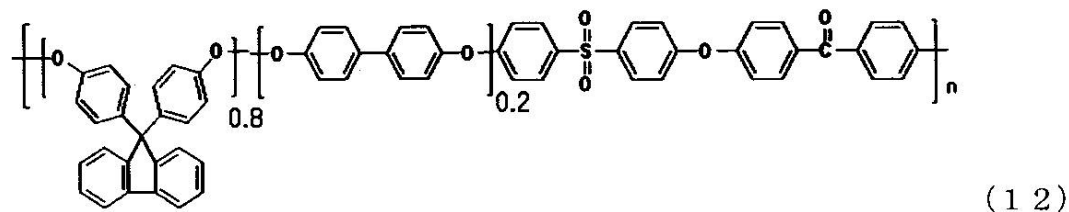
【化 13】



【化 1 4】



【化 1 5】



【請求項 5】

1 種以上の芳香族ジオール塩と芳香族ジハロゲン化合物とを mol 当量比で極性溶媒内で親核性置換反応メカニズムを介した縮合重合反応を通じて請求項 1 に記載の化学式 (1 a) または化学式 (1 b) のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法であって、
前記芳香族ジオール塩は、芳香族ジオールとアルカリ金属塩基とを反応させて製造され

、
前記芳香族ジオールは、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン (BPF)、1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アダマンタン (BPA)、1, 1' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (BPC)、または 2, 6 - ジヒドロキシアントラセン - 9, 10 - ジオン (DHAD)、または [9, 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン - 4 - ヒドロキシ - フタル酸イミド (BAF - HPI)] のようなカルド系芳香族ジオール化合物、または非カルド系単量体である 1, 5 - ナフタレンジオール (1, 5 - NP)、2, 6 - ナフタレンジオール (2, 6 - NP)、4, 4' - ビスフェノール (BP) のうちから 1 種以上選択されることを特徴とするポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【請求項 6】

前記アルカリ金属塩基は、NaOH、KOH、K₂CO₃ からなる群から 1 種以上選択されることを特徴とする請求項 5 に記載のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【請求項 7】

前記アルカリ金属塩基の使用量は、カルド系芳香族ジオールの濃度より 1.0 ~ 10 重量 % 過量であることを特徴とする請求項 5 に記載のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【請求項 8】

前記ジハロゲン化合物のハロゲンは、フッ素または塩素であることを特徴とする請求項 5 に記載のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【請求項 9】

前記芳香族ジハロゲン化合物は、4 - フルオロ - 4' - (4 - フルオロベンゾイルフェニルオキシ) ジフェニルスルホンであることを特徴とする請求項 8 に記載のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【請求項 10】

前記極性溶媒は、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAC)

10

20

30

40

50

)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジフェニルスルホン(DPS)、ヘキサメチリン酸トリアミド(HMPA)、およびスルホラン(sulfolane)からなる群から1種以上選択されることを特徴とする請求項5に記載のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【請求項11】

前記縮合重合反応の温度は、150～250であることを特徴とする請求項5に記載のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【請求項12】

前記重合反応の時間は、3～12時間であることを特徴とする請求項5に記載のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアリーレンエーテル系重合体及びその製造方法に係り、より具体的に、フレキシブルプラスチック基板などの素材として使える透明性と高耐熱性とを兼備した新規なポリアリーレンエーテル系重合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

透明高耐熱性高分子素材は、次世代先端産業の核心部品素材であって、ディスプレイ、太陽電池、電子ペーパー用のフレキシブル基板素材はもとより、宇宙産業用透明素材と電子及び半導体産業などの多様な分野に広く活用されると予想される。特に、透明高耐熱性新素材の主要応用分野であるディスプレイ、太陽電池、及び電子ペーパー産業の次世代メガトレンドは、フレキシブル化、大面積化、高画質化だけではなく、主要機能が融合されたユビキタス化が主流をなすと予測される。したがって、このような技術的メガトレンドに適した透明高耐熱性プラスチック基板素材に対する需要が10年以内に約100億ドル以上の市場に成長されると期待される。

【0003】

このような経済的な需要によって、イタリアのフェラニア(Ferrania Image Technologies)、アメリカのプロメラス(Promerus)、ゼネラル・エレクトリック(GE)、デュポン(Dupont)、日本の三菱ガス化学(Mitsubishi Gas Chem)、住友(Sumitomo Bakelite)、帝人フィルム(Teijin Films)、ドイツのバスフ(BASF)のような先進国の企業を中心にフレキシブルプラスチック基板素材用の透明高耐熱性光学フィルム素材が開発された。

【0004】

開発された素材を形態学的観点から見れば、結晶性高分子と無定形高分子とに分けることができる。これら素材のうち、アメリカのデュポンと日本の帝人フィルムとが研究初期に開発した芳香族ポリエステル系結晶性高分子であるポリエチレンテレフタレート(PET)とポリエチレンナフタレート(PEN)は、ガラス転移温度(Tg)がそれぞれ80、150として比較的低い、溶融温度(Tm)は253、265として非常に高い。また、結晶性構造によって溶媒に対する溶解度が非常に落ちて溶融方法や溶媒キャスト方法によって、前述したフレキシブル基板素材用途の透明なフィルムを製造するのに難しさが多い。さらに、モジュラス、熱膨張係数(coefficient of thermal expansion、CTE)のような機械的物性は、高分子素材が保有したTg以上の温度で急激に落ちる傾向を見せる。すなわち、モジュラスは減少し、CTE(ppm/)は増加する。したがって、PETとPENとをフレキシブルプラスチック基板素材として用いるためには、ガラス繊維で機械的物性を補強しなければならないことはもとより、基板素材の水分吸収と酸素の透過度を低めるために、アクリレート系架橋高分子を用いて基板素材の両面をコーティングしなければならない。

【0005】

一方、次世代ディスプレイ、太陽電池、電子ペーパーなどの先端用途のブルレシブルプラスチック基板素材として用いられるためには、アクティブマトリックス（AM：Active Matrix）方式の高画質高性能の表示素子機能が具現されなければならない。このようなAMを製造するためには、180以上の高温で透明なプラスチック基板素材上に導電性酸化インジウムスズ（ITO）を蒸着した後、シリコン基板形式の高集積薄膜トランジスタ（TFT）を作らなければならない。したがって、耐熱性に優れ、CTEと水分吸収率とが低く、透明性が高く、かつフィルムを製造しやすい新たな構造の無定形高分子素材の開発に集中した。

【0006】

その結果、イタリアフェラニア社のポリアリレート系（PAR）、アメリカプロメラス社のシクロオレフィン系ポリマー（COP/COC）、アメリカGE及び日本三菱ガス化学のポリイミド系（PI）、日本住友とドイツバスフとのポリエーテルスルホン系（PES）素材が報告された。

【0007】

これらのうち、プロメラス社の架橋ポリノルボルネン系（polynorbornene）COPである商品名Appear 3000は、Tg、透光度、吸湿性に優れるが、CTEが非常に高い短所がある。一方、フェラニア社のPAR系商品名Aryliteは、Tg、透光度、吸湿性はもとより、高温でのCTEも非常に低い長所がある。また、三菱ガス化学社のPI系Neopulim L-3430は、Tg、及び透光度はもとより、高温でのCTEが非常に優れるが、吸湿性が非常に高い短所がある。それ以外に、住友のPESは、Tgは比較的低い、透光度、吸湿性はもとより、高温でのCTEが非常に優れる長所がある。

【0008】

一方、韓国国内の場合、アイ・コンポーネント（I-Component社）が、バスフ社の光学用PES樹脂を使ってディスプレイ基板用光学フィルムを開発した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする第1の技術的課題は、次世代ディスプレイ、太陽電池、電子ペーパー用のAM-TFT（active matrix-thin film transistor）加工が可能なフレキシブルプラスチック基板素材として使える透明性と高耐熱性とを有した新規なポリアリーレンエーテル系重合体を提供することである。

【0010】

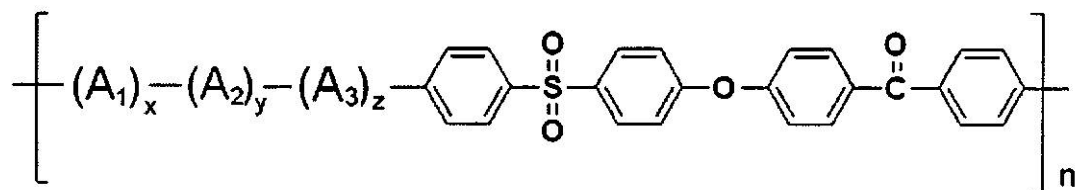
本発明が解決しようとする第2の技術的課題は、前記ポリアリーレンエーテル系重合体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

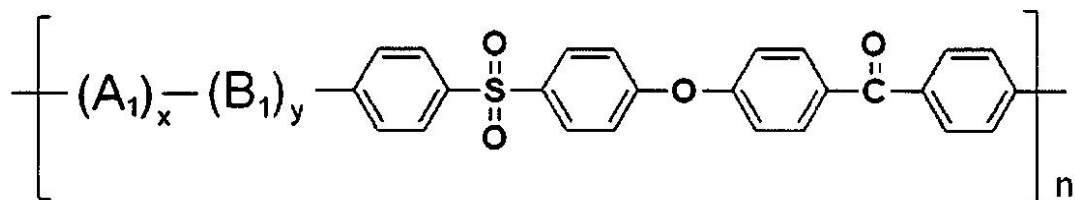
本発明は、下記の化学式（1a）または化学式（1b）の反復単位を含み、少なくとも1つ以上のカルド系芳香族ジオール単量体由来の構造体を含むポリアリーレンエーテル系重合体を提供する。

【化1】



(1a)

【化 2】



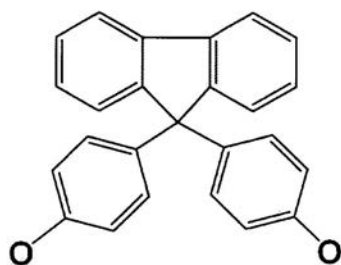
(1 b)

前記化学式で、

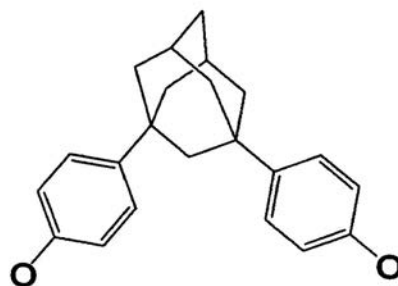
 A_1 、 A_2 、 A_3 は、カルド系芳香族ジオール単量体であり、 B_1 は、非カルド系芳香族ジオール単量体であり、前記化学式 (1 a) で、 $x + y + z = 1$ であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ であり、前記化学式 (1 b) で、 $x + y = 1$ であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ であり、 n は、1 ないし 780 の整数である。

また、前記化学式 (1 a) または化学式 (1 b) でカルド系芳香族ジオール単量体は、
 具体的に、下記の化学式 (d - 1) ないし化学式 (d - 6) のうちから選択された何れか
 1 つである。

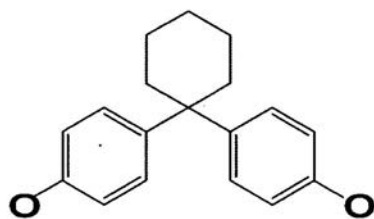
【化 3】



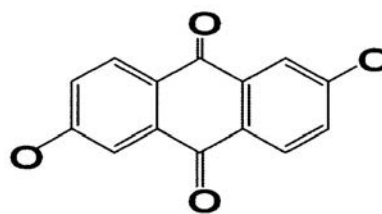
(d - 1)



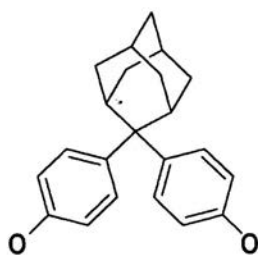
(d - 2)



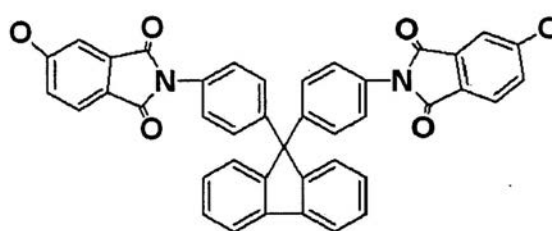
(d - 3)



(d - 4)



(d - 5)



(d - 6)

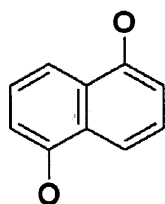
【0012】

本発明において、前記重合体の数平均分子量は、3,000 ~ 500,000 であることが望ましい。

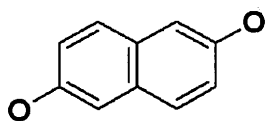
【 0 0 1 4 】

前記化学式 (1 a) または化学式 (1 b) で非カルド系芳香族ジオール単量体は、下記の化学式 (d - 7) ないし化学式 (d - 9) のうちから選択された何れか 1 つであることが望ましい。

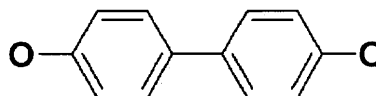
【化 4】



(d - 7)



(d - 8)



(d - 9)

10

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、1 種以上の芳香族ジオール塩と芳香族ジハロゲン化合物とを m o l 当量比で極性溶媒内で親核性置換反応メカニズムを介した縮合重合反応を通じて、前記化学式 (1 a) または化学式 (1 b) のポリアリーレンエーテル重合体を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明によるポリアリーレンエーテル重合体の製造に用いられる芳香族ジオール塩は、芳香族ジオールとアルカリ金属塩基とを反応させて製造し、アルカリ金属塩基は、NaOH、KOH、 K_2CO_3 からなる群から 1 種以上選択されることが望ましい。また、アルカリ金属塩基の使用量は、カルド系芳香族ジオールの濃度より 1 . 0 ~ 1 0 重量 % 過量であることが望ましい。

20

【 0 0 1 7 】

具体的に、本発明に使用可能な芳香族ジオールは、9 , 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン (B P F)、1 , 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アダマンタン (B P A)、1 , 1 ' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (B P C)、または 2 , 6 - ジヒドロキシアントラセン - 9 , 1 0 - ジオン (D H A D)、または [9 , 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン - 4 - ヒドロキシ - フタル酸イミド (B A F - H P I) のようなカルド系芳香族ジオール化合物、または非カルド系単量体である 1 , 5 - ナフタレンジオール (1 , 5 - N P)、2 , 6 - ナフタレンジオール (2 , 6 - N P)、4 , 4 ' - ビスフェノール (B P) などが挙げられる。

30

【 0 0 1 8 】

また、本発明で使用可能な芳香族ジハロゲン化合物のハロゲンとしては、フッ素または塩素が挙げられ、そのうち、4 - フルオロ - 4 ' - (4 - フルオロベンゾイル フェニル オキシ) ジフェニルスルホンを用いることが望ましい。

【 0 0 1 9 】

また、本発明で使用可能な極性溶媒は、ジメチルホルムアミド (D M F)、ジメチルアセトアミド (D M A C)、ジメチルスルホキシド (D M S O)、ジフェニルスルホン (D P S)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (H M P A)、およびスルホラン (s u l f o l a n e) からなる群から 1 種以上選択されることが望ましく、縮合重合反応の温度は、1 5 0 ~ 2 5 0 であり、重合反応の時間は、3 ~ 1 2 時間であることが望ましい。

40

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明によるポリアリーレンエーテル系重合体は、透明性と耐熱性とを兼備して、次世代巻き取り型ディスプレイ、太陽電池、電子ペーパーの用途として使えるフレキシブルプラスチック基板素材として適している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

50

以下、実施例を通じて本発明をより具体的に説明する。

【0022】

本発明によるポリアリーレン系重合体は、分子の体積が大きいカルド系芳香族ジオールと、ガラス転移温度が高く、フィルム成形能に優れる無定形高分子であるポリエーテルスルホンと、耐熱性及び機械的物性に優れた結晶性高分子であるポリエーテルケトンとが順次に配列された反復構造からなっており、透明性と耐熱性とを兼備したことを特徴とする。

【0023】

一般的に、高分子鎖の間に相互引力が非常に高い芳香族グループの反復構造からなる高分子の場合、ガラス転移温度が高く、耐熱性が非常に優れるだけではなく、CTEが低く、引張強度とモジュラスとが非常に高い優れた機械的物性を示す。しかし、このような芳香族構造で構成された高分子鎖は、互いに集まって結晶構造を形成するために、これら高分子から製造されたフィルムの透明性は著しく落ちる。すなわち、高分子の耐熱性と透明性は、互いに反比例する。

【0024】

このような反対概念の特性を相互補完するために、体積が大きいカルド(cardo)系形状のグループを単量体構造の中心に導入し、両側に芳香族グループが対称的に結合された新たな芳香族ジオール単量体と芳香族グループとの間に、スルホン(sulfone)、エーテル(ether)、ケトン(ketone)基が交互に導入された新たな芳香族ジハライド単量体を合成した後、これら単量体の間に親核性置換反応による縮合重合反応を起こし、透明性と耐熱性とを兼備した新たなポリ(アリーレンエーテル)系重合体を製造した。

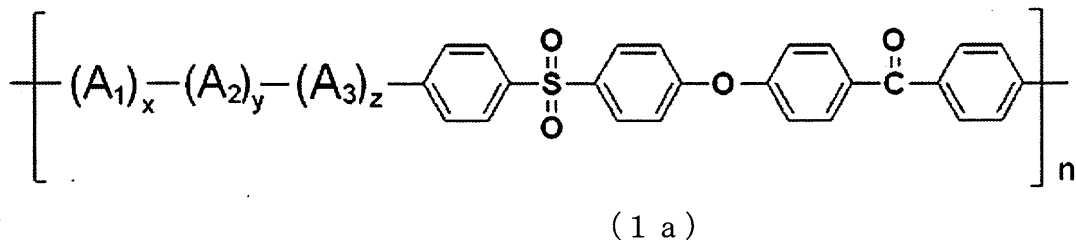
【0025】

すなわち、自由体積が大きいカルド系とスルホン及びエーテルのような柔軟なグループが芳香族高分子鎖の間の相互引力を減少させて結晶構造の形成を妨害することによって、透明性に優れた無定形構造を作る。それ以外に、結晶性構造を形成する非カルド系芳香族ジオール及び芳香族エーテルケトングループを高分子鎖内に導入させて無定形構造の形成による耐熱特性の減少を補完することによって、本発明の最終目標である新たな透明高耐熱低吸湿低収縮の特性を兼備した新たな概念の高分子新素材を製造することができた。言い換えれば、本発明は、カルド系ポリエーテルフェニレンまたは非カルド系ポリエーテルフェニレンと、無定形ポリエーテルスルホンと、結晶性ポリエーテルケトンとの構造が順次に配列された新たな構造の無定形ポリアリーレンエーテル重合体である。

【0026】

本発明によるポリアリーレンエーテル系重合体は、下記の化学式(1a)または化学式(1b)の反復単位を含み、少なくとも1つ以上のカルド系芳香族ジオール単量体を含有することを特徴とする。

【化5】



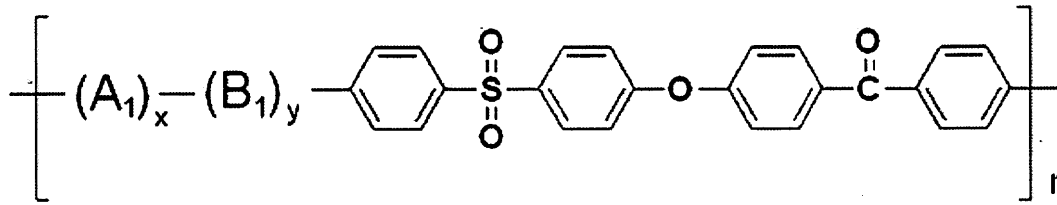
10

20

30

40

【化 6】



(1b)

前記化学式で、

10

A_1 、 A_2 、 A_3 は、カルド系芳香族ジオール単量体であり、

B_1 は、非カルド系芳香族ジオール単量体であり、

前記化学式(1a)で、 $x + y + z = 1$ であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ であり、

前記化学式(1b)で、 $x + y = 1$ であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ であり、

n は、1ないし780の整数である。

【0027】

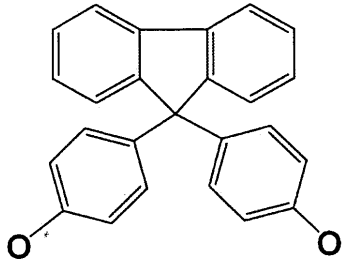
本発明において、前記重合体の数平均分子量は、3,000～500,000であることが望ましい。

【0028】

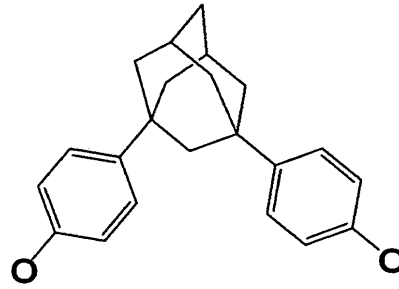
20

また、前記化学式(1a)または化学式(1b)でカルド系芳香族ジオール単量体は、下記の化学式(d-1)ないし化学式(d-6)のうちから選択された何れか1つであることが望ましい。

【化 7】

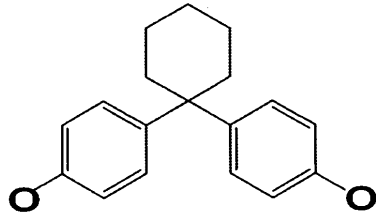


(d-1)

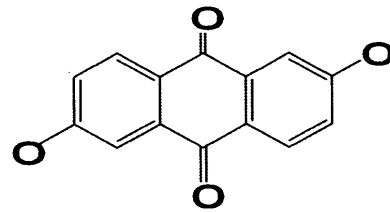


(d-2)

10

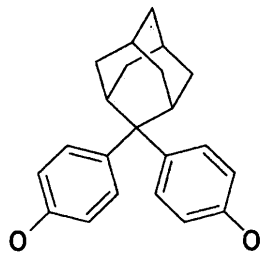


(d-3)

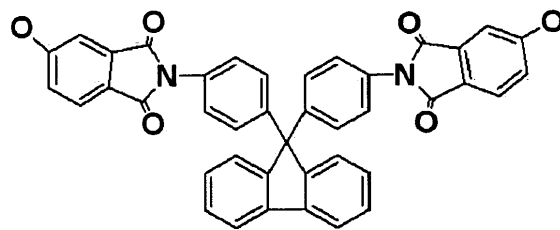


(d-4)

20



(d-5)



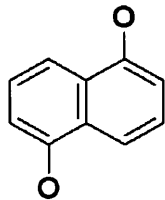
(d-6)

【 0 0 2 9 】

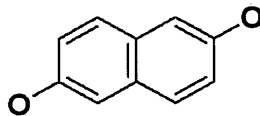
前記化学式 (1 a) または化学式 (1 b) で非カルド系芳香族ジオール単量体は、下記の化学式 (d - 7) ないし化学式 (d - 9) のうちから選択された何れか 1 つであることが望ましい。

30

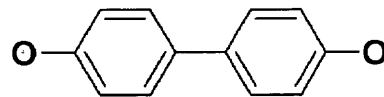
【化 8】



(d-7)



(d-8)



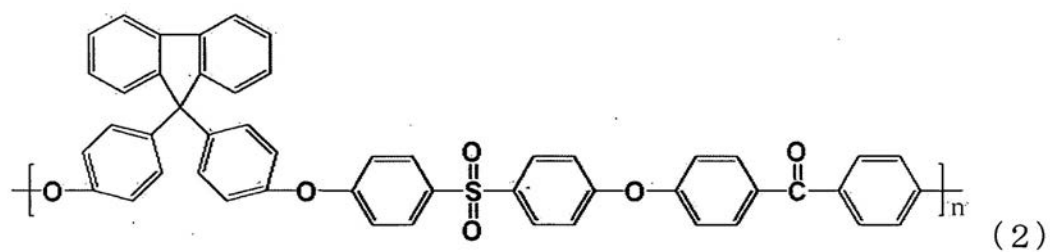
(d-9)

40

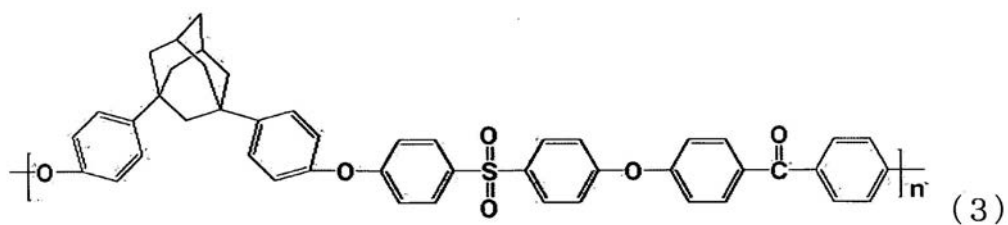
【 0 0 3 0 】

具体的に、本発明によるポリアリーレンエーテル系重合体は、下記の化学式 (2) ないし化学式 (1 2) のうちから選択される反復単位を含む重合体であることが望ましい。

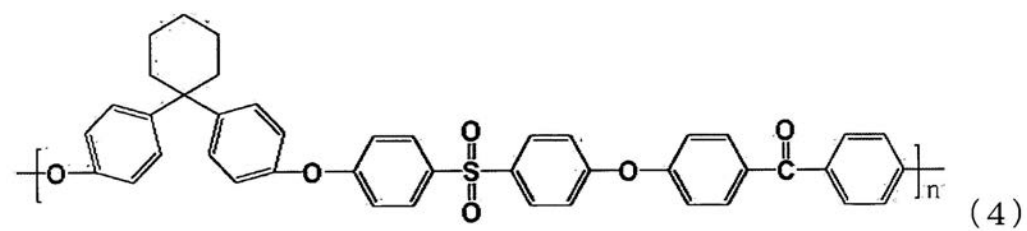
【化 9】



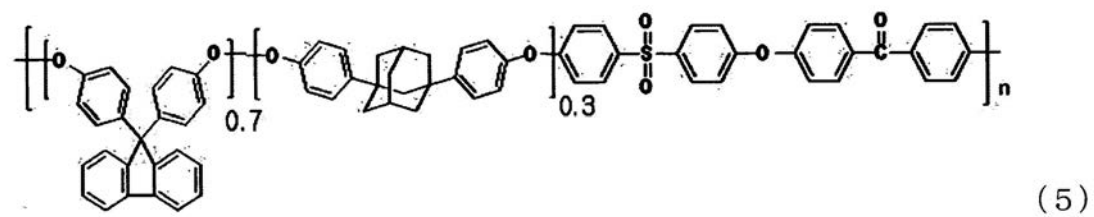
【化 10】



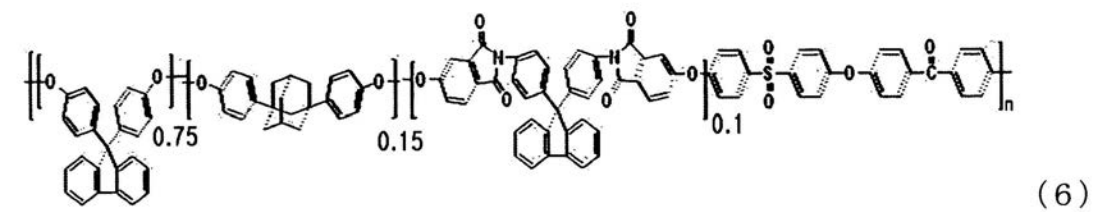
【化 11】



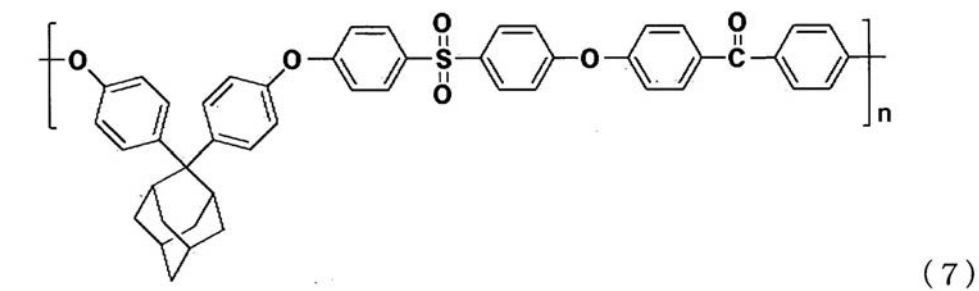
【化 12】



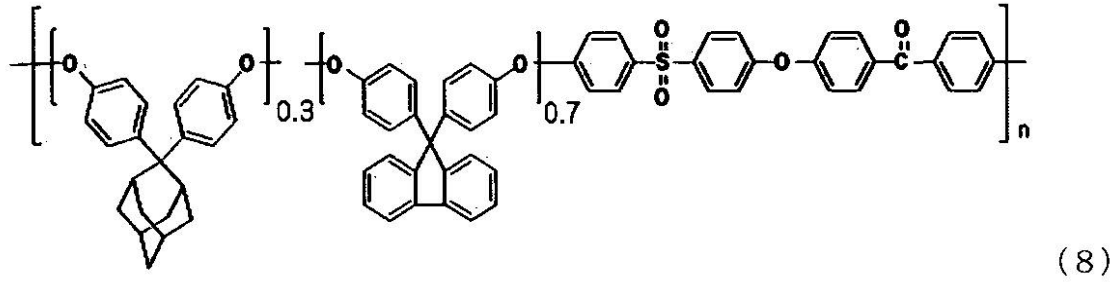
【化 13】



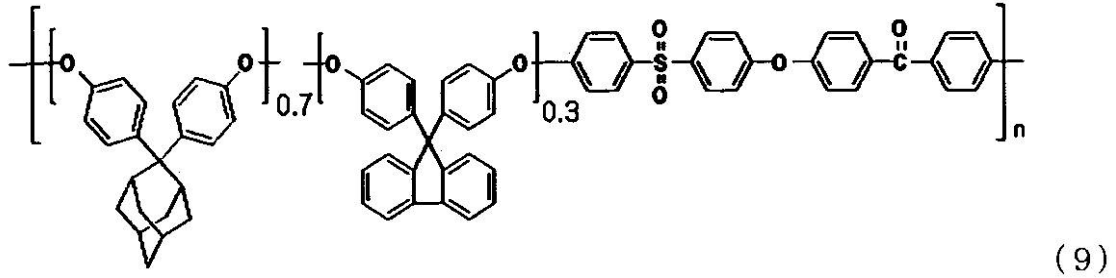
【化 14】



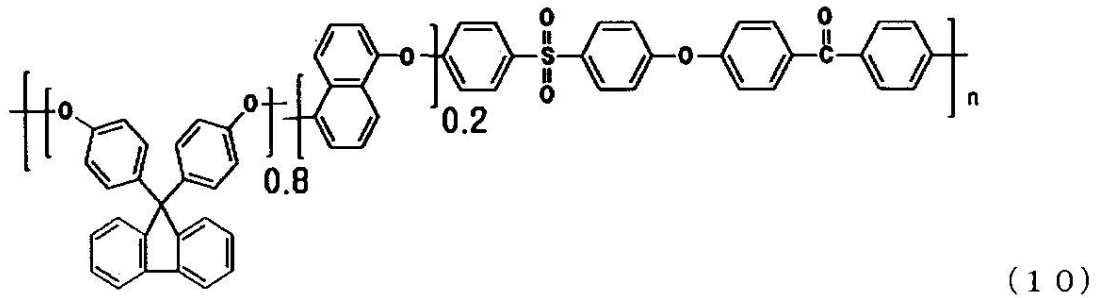
【化 1 5】



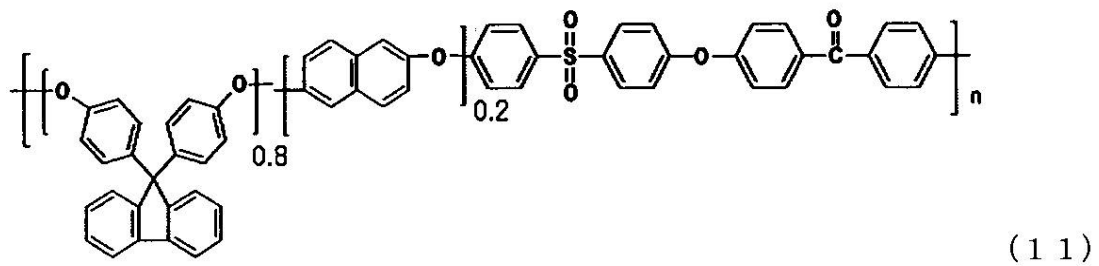
【化 1 6】



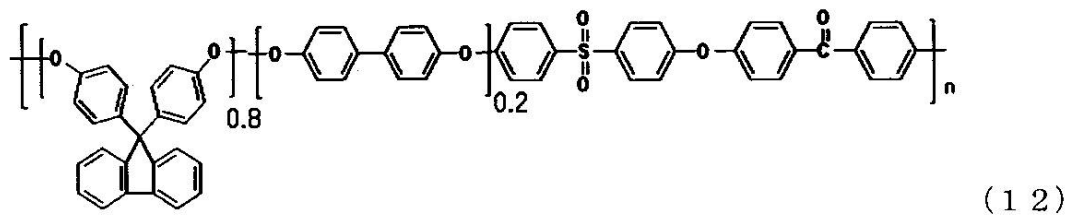
【化 1 7】



【化 1 8】



【化 1 9】



【0031】

また、本発明による化学式(1a)または化学式(1b)のポリアリーレンエーテル重合体は、1種以上の芳香族ジオール塩と芳香族ジハロゲン化合物とをm o l当量比で極性溶媒内で親核性置換反応メカニズムを介した縮合重合反応を通じて製造することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明によるポリアリーレンエーテル重合体の合成に用いられる芳香族ジオール塩は、極性溶媒内で芳香族ジオールとアルカリ金属塩基とを反応させて製造し、例えば、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BPF)、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン(BPA)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(BPC)、または2,6-ジヒドロキシアントラセン-9,10-ジオン(DHAD)、または[9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-ヒドロキシ-フタル酸イミド(BAF-HPI)]のようなカルド系芳香族ジオール化合物、または非カルド系単量体である1,5-ナフタレンジオール(1,5-NP)、2,6-ナフタレンジオール(2,6-NP)、4,4'-ビスフェノール(BP)とアルカリ金属とを反応させて製造する。

10

【0033】

一方、芳香族ジオール塩を製造するために用いるアルカリ金属塩基としては、NaOH、KOH、または K_2CO_3 がいずれも可能である。しかし、NaOHまたはKOHを用いる場合、使われた金属塩基と芳香族ジオールとの当量比が正確に一致しなければならず、また芳香族ジオール塩を製造する時、生成された水分を必ず蒸溜して除去して初めて高分子量の重合体を製造することができる。このような工程上の難しさを避けるために、芳香族ジオールの当量比より多少過量を使っても、縮合重合反応に影響を与えない K_2CO_3 を用いることが望ましい。また、アルカリ金属塩基の使用量は、使われた芳香族ジオールに対して約1.0~5.0wt%過量として用いることが望ましい。

【0034】

20

また、本発明で使用可能な芳香族ジハロゲン化合物のハロゲンとしては、フッ素または塩素が挙げられ、そのうち、4-フルオロ-4'-(4-フルオロベンゾイルフェニルオキシ)ジフェニルスルホンを用いることが望ましい。

【0035】

また、本発明で使用可能な重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジフェニルスルホン(DPS)、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)、またはスルホラン(sulfolane)のような高沸点極性溶媒が用いられるが、スルホラン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジフェニルスルホン(DPS)を用いることがさらに望ましい。

【0036】

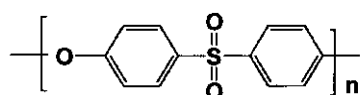
30

また、重合温度は、使われた有機溶媒の蒸溜に左右されるが、普通150~250 範囲の温度が望ましく、重合反応時間は、3~12時間が望ましい。

【0037】

本発明によって製造された無定形のポリアリーレンエーテル重合体(化学式1)は、分子の体積が大きいカルド系芳香族ジオールから誘導されたエーテルフェニレン(-O-Ar-)グループの構造とイギリスのICI社によって商業化された既存の無定形ポリエーテルスルホン(

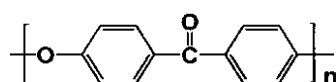
【化20】



40

)及び結晶性ポリエーテルケトン(

【化21】



)の反復構造とが交互に配列された新たな反復構造からなっている。すなわち、透明性、電気絶縁性、及びフィルム成形能に優れるが、耐熱性及び機械的物性が多少低い無定形ポリエーテルスルホンと、耐薬品性、耐熱性及び機械的物性(CTEが低い)は非常に優れるが、溶解度が低くてフィルム成形能が落ちる結晶性ポリエーテルケトンとが互いに物性

50

を補完するだけではなく、本発明で導入されたカルド系エーテルフェニレン構造のシナジー効果によって、透明高耐熱低吸湿低収縮の特性を兼備した新たな概念の高分子新素材を製造することができた。

【0038】

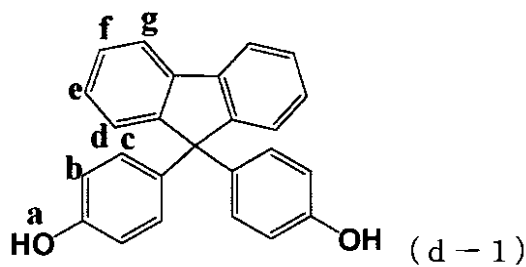
以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳しく説明する。しかし、本発明が、これら実施例の場合にのみ限定されるものではない。

【0039】

実施例1：ジオール単量体（BPF）の合成

芳香族ジオール単量体として、BPFを合成した。9H-フルオレン-9-オン（3g、16.7mmole）とフェノール（3.03mL、34.48mmole）とをメチレンクロライド（MC、8mL）とともに25mLの三口フラスコに入れて溶けるまでよく撹拌させる。この溶液に、3-メルカプトプロピオン酸（0.013mL、0.15mmole）とメタンスルホン酸（1.2mL、18.6mmole）とを添加した後、48で30分間さらに撹拌させた。引き続き、40で12時間撹拌した後、常温で1時間冷却させて濾過させた。濾過物を少量のMCと水とで洗浄してBPFを得た。この固体をMCで再結晶させて純粋な下記構造のBPF（収率75%）を得た。融点は、225であった。

【化22】



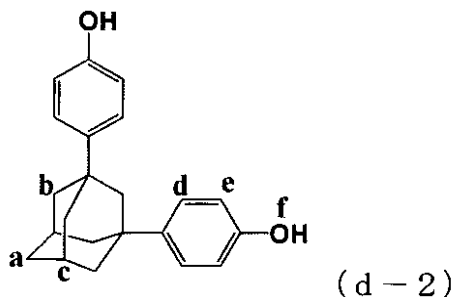
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃; ppm): g、7.75 (d、2H); d、e、f、7.35 (m、6H); c、7.07 (d、4H); b、6.65 (d、4H); 4.63 (s、2H)。

【0040】

実施例2：ジオール単量体（1,3-BPA）の合成

芳香族ジオール単量体として、1,3-BPA（1,3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）アダマンタン）を合成した。まず、1,3-ジブromoアダマンタン（1,3-dibromoadamantane）（1.876g、6.38mmole）とフェノール（28.1mL、0.32mmole）とを50mLの三口フラスコに入れて窒素雰囲気下で185まで徐々に加熱した後、5時間撹拌させた。10mLのメタノールに溶解させた後、60の水（200mL）で析出させて溶液が熱い状態で濾過させた後、MCと水とを用いて精製した。得た1,3-BPAを再びMCに再結晶して純粋な下記構造の1,3-BPA（収率75%）を得た。融点は、200であった。

【化23】



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆; ppm): f、9.12 (s、2H); e、7.19 (d、4H); d、6.68 (d、4H); c、2.20 (s、2H); b、1.80 (

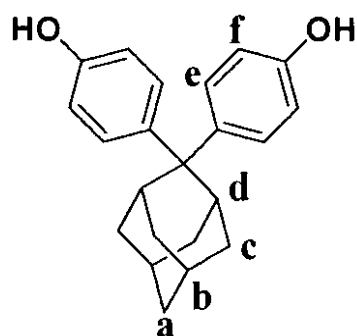
s、10H) ; a、1.69 (s、2H)。

【0041】

実施例3：ジオール単量体(2,2-BPA)の合成

芳香族ジオール単量体として、2,3-BPA(1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン)を合成した。2-アダマンタンオン(2-adamantanone)(4.0g、26.6mmol)、フェノール(18.74mL、213mmol)、1-ヘキサチオール(0.24mL、1.69mmol)を50mLの2口フラスコに入れて反応温度である80で撹拌させた。反応物が完全に溶けた後、 H_2SO_4 (1.49mL、26.6mmol)を入れて窒素気流下で24時間反応した。反応が完了した後、反応物を50まで冷やして20mLの水に注いだ後、40mLのクロロホルムで3回抽出した。該抽出された有機層を40mLの水で3回洗浄した後、 $MgSO_4$ を入れて撹拌した後、濾過して有機層内に残っている水分を除去した。これを減圧蒸留させて溶媒を除去した後、エタノールで再結晶して純粋な2,2-BPA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン(収率43%)を得た。融点は、318であった。

【化24】



(d-3)

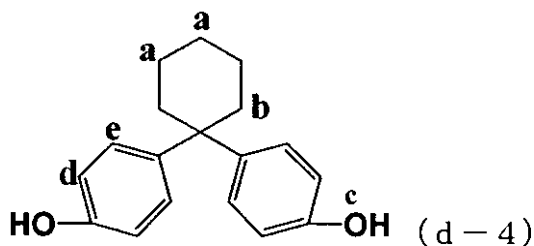
1H -NMR(DMSO、ppm) : a、c、1.63 (m、6H) ; b、1.72 (s、2H) ; c、1.89 (d、4H) ; d、3.16 (s、2H) ; e、7.13 (m、4H) ; f、6.56 (d、4H) ; OH、9.02 (s、2H)。

【0042】

実施例4：ジオール単量体(BPC)

芳香族ジオール単量体として、下記構造のBPCをAldrich製品で購入して、M Cで2回再結晶した後に用いた(収率80%)。

【化25】



(d-4)

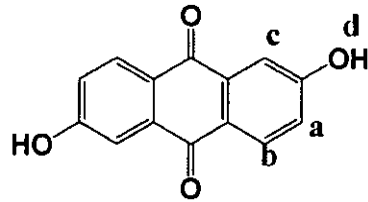
1H -NMR($CDCl_3$; ppm) : e、7.20 (d、2H) ; d、6.70 (d、2H) ; c、4.30 (s、2H) ; b、2.20 (t、4H) ; a、1.50 (m、6H)。

【0043】

実施例5：ジオール単量体(DHAD)

芳香族ジオール単量体として、下記構造のDHADをAldrich製品で購入して、エタノールで2回再結晶した後に用いた(収率32%)。

【化 2 6】



(d-5)

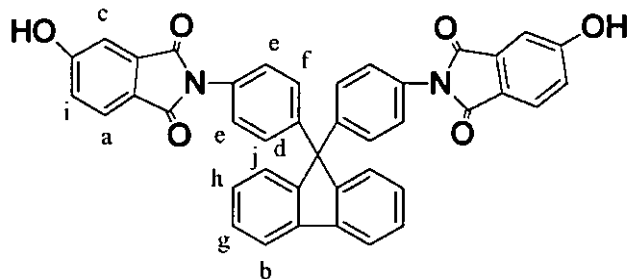
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 ; ppm): d、10.9 (s、2H); c、8.15 (s、2H); b、7.55 (s、2H); a、7.20 (s、2H)。

【0044】

実施例 6：ジオール単量体 (BAF-HPI) の合成

芳香族ジオール単量体として、[9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-ヒドロキシフタル酸イミド] (BAF-HPI) を合成した。4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン (4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline) (1.5 g、4.28 mmol) と 4-ヒドロキシフタル酸無水物 (4-hydroxyphthalic anhydride) (1.4 g、8.54 mmol)、NMP (5.5 mL)、o-キシレン (o-xylene) (3.22 mL) とを Dean-Stark 装置が設けられた 25 mL の三口フラスコに入れて溶けるまでよく撹拌させる。この溶液を 190 °C で 5.5 時間還流させて共沸蒸留によって水を除去させる。反応後、反応物を 30 °C まで冷やした後、400 mL のメタノールに沈澱させた。沈殿物を 150 mL のエーテルで洗浄した後、真空乾燥させた後、THF (10 mL) に溶かして石油エーテルに再沈澱させた。この沈殿物を 24 時間真空乾燥させて純粋な BAF-HPI (収率 83%) を得た。融点は、400 °C であった。

【化 2 7】



(d-6)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm): a、7.87 (d、2H); b、7.78 (d、2H); c、7.72 (d、2H); d、7.55 (q、2H); e、7.38 (d、2H); f、g、7.28 (d、4H); h、7.13 (d、2H); i、j、6.99 (q、4H)。

【0045】

実施例 7 ないし実施例 9：非カルド系単量体の準備

非カルド系単量体である 1,5-ナフタレンジオール (1,5-NP)、2,6-ナフタレンジオール (2,6-NP)、4,4'-ビスフェノール (BP) は、アメリカの Aldrich 社から購入した後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから純粋な物質であるという事実を確認した後、別途の精製過程なしに重合反応に用いた。非カルド系芳香族ジオールの化学構造及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、次の通りである。

1,5-ナフタレンジオール (1,5-NP)

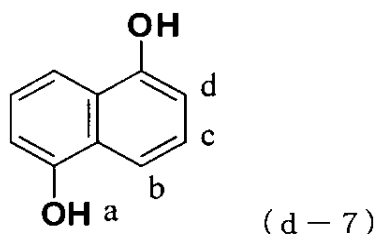
10

20

30

40

【化 28】

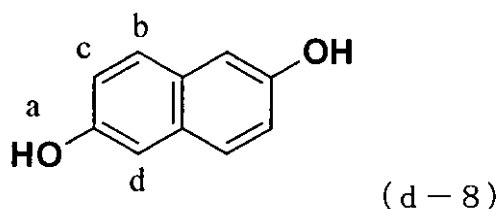


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm) : a、9.88 (s、2H) ; b、7.55 (d、2H) ; c、7.20 (t、2H) ; d、6.82 (d、2H)。

10

2,6-ナフタレンジオール (2,6-NP)

【化 29】

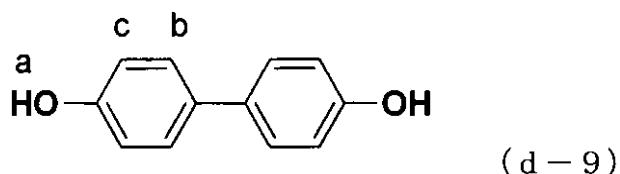


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm) : a、9.30 (s、2H) ; b、7.51 (d、2H) ; c、6.97 (d、2H) ; d、7.00 (s、2H)。

20

4,4'-ビスフェノール (BP)

【化 30】



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm) : a、9.36 (s、2H) ; b、7.36 (d、4H) ; c、6.79 (d、4H)。

【0046】

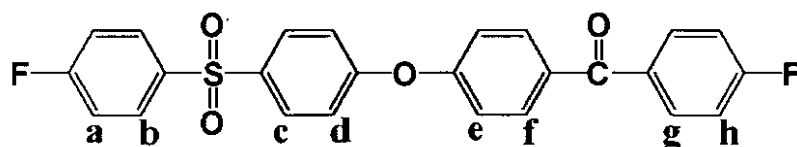
30

実施例 10 : ジハライド単量体 (FBPODS) の合成

芳香族ジハライド単量体として、4-フルオロ-4'-(4-フルオロベンゾイルフェニルオキシ)ジフェニルスルホン (FBPODS) を合成した。すなわち、窒素気流下で 250 mL の三口フラスコに FHB (1.146 g、5.3 mmol) と DPS (1.360 g、5.35 mmol) とを入れてスルホラン (8 mL) を加えて室温で完全に溶かし、10 分間攪拌した後、 K_2CO_3 (3.84 g、2.78 mmol) を入れ、反応溶液の温度を 160 に上げて 6 時間反応させた。反応が完了した後、反応物を 50 まで冷やして 80 mL の熱水に沈澱させて濾過した後、再び熱水とメタノールとでそれぞれ 3 回洗浄して、余分の塩と未反応の反応物とを完全に除去した。得た固体を真空蒸溜 (0.1 torr、296) して純粋な下記構造の FBPODS (収率 75%) を得た。融点は、162 であった。

40

【化 31】



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; ppm) : b、c、7.95 (m、4H) ; f、g、7.82 (m、4H) ; a、d、e、h、7.13 (m、8H)。

【0047】

50

実施例 11 : poly (B P F / F B P O D S) 重合体の合成

窒素気流下で 25 mL の三口フラスコに、B P F (1 g、2.85 mmol) と F B P O D S (1.30 g、2.88 mmol) とにスルホラン (6.1 mL) を加えた後、80 で 30 分間攪拌した。この溶液に、 K_2CO_3 (0.41 g、2.99 mmol) を入れて 1 時間攪拌した後、220 で 10 時間重合反応を起こした。次いで、重合溶液を 30 に冷却させた後、クロロホルム (20 mL) を入れて重合反応中に生成された K F と余分の K_2CO_3 とを沈澱させて除去した。濾過された重合溶液を 400 mL のメタノールに沈澱させて濾過した後、沈澱された固体を過量のアセトンと熱水とで 3 回洗浄して重合反応した後、残っている微量の単量体と塩などを除去した。得た固体をクロロホルムに溶かした後、過量のメタノールに再び沈澱させて濾過した後、80 で 24 時間真空乾燥させて純粋な poly (B P F / F B P O D S) 重合体 (1.51 g) を得た。

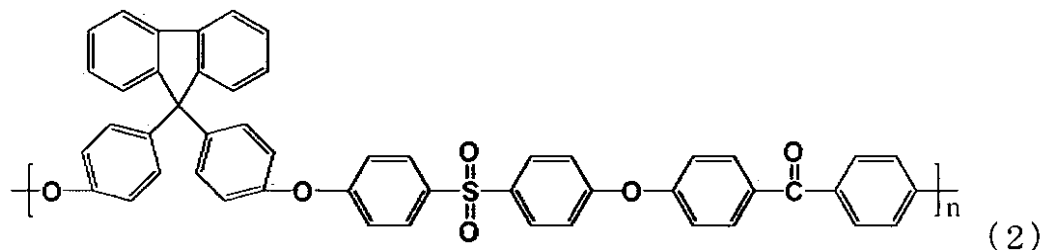
【 0 0 4 8 】

合成された重合体の転換率、数平均分子量 (M_n)、分子量分布、及びガラス転移温度 (T_g) は、それぞれ 85 %、36,600、1.74、245 であった。

【 0 0 4 9 】

合成された重合体は、カルド系ビス (エーテルフェニレン) フルオレン構造と既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンの反復構造とが交互に配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系 poly (B P F / F B P O D S) 重合体であった。

【 化 3 2 】



【 0 0 5 0 】

実施例 12 : poly (1,3 - B P A / F B P O D S) 重合体の合成

窒素気流下で 25 mL の三口フラスコに、B P A (1 g、3.12 mmol) と F B P O D S (1.421 g、3.15 mmol) とにスルホラン (6.1 mL) を加えた後、80 で 30 分間攪拌した。この溶液に、 K_2CO_3 (0.45 g、3.28 mmol) を入れて 1 時間攪拌した後、220 で 10 時間重合反応を起こした。次いで、重合溶液を 30 に冷却した後、クロロホルム (20 mL) を入れて 1 時間攪拌した後、220 で 20 時間重合反応を起こした。次いで、重合溶液を 30 に冷却させた後、クロロホルム (20 mL) を入れて重合反応中に生成された K F と余分の K_2CO_3 とを沈澱させて除去した。濾過された重合溶液を 400 mL のメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例 11 と同じ精製過程を経て純粋な poly (B P A / F B P O D S) 重合体を得た。

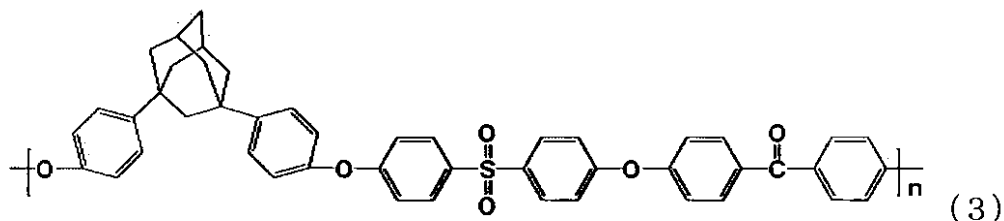
【 0 0 5 1 】

合成された重合体の転換率、数平均分子量 (M_n)、分子量分布、及びガラス転移温度 (T_g) は、それぞれ 83 %、20,200、1.57、208 であった。

【 0 0 5 2 】

合成された重合体は、カルド系ビス (エーテルフェニレン) アダメantanと既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンとの反復構造が交互に配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系 poly (B P A / F B P O D S) 重合体であった。

【化 3 3】



【 0 0 5 3 】

実施例 13 : poly (B P C / F B P O D S) 重合体の合成

10

窒素気流下で 25 mL の 3 口フラスコに、BPC (0.4 g、1.49 mmol) と FBPODS (0.678 g、1.51 mmol) とにスルホラン (6.1 mL) を加えた後、80 で 30 分間撹拌した。この溶液に、 K_2CO_3 (0.216 g、1.56 mmol) を入れて 1 時間撹拌した後、220 で 10 時間重合反応を起こした。次いで、重合溶液を 30 に冷却した後、クロロホルム (20 mL) を入れて重合反応中に生成された KF と余分の K_2CO_3 とを沈澱させて除去した。濾過された重合溶液を 400 mL のメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例 11 と同じ精製過程を経て純粋な poly (BPC / FBPODS) 重合体を得た。

【 0 0 5 4 】

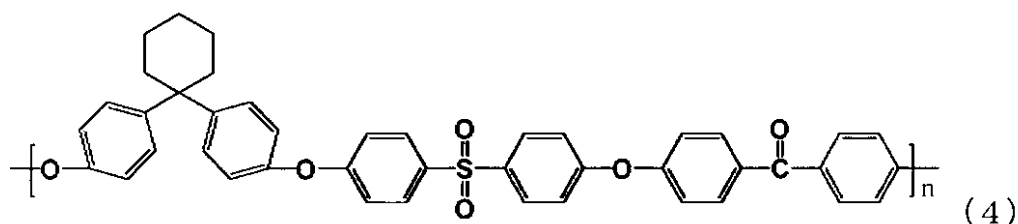
合成された重合体の転換率、数平均分子量 (Mn)、分子量分布、及びガラス転移温度 (Tg) は、それぞれ 98 %、24,500、2.17、192 であった。

20

【 0 0 5 5 】

合成された重合体は、カルド系ビス (エーテルフェニレン) シクロヘキサンと既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンとの反復構造が交互に配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系 poly (BPC / FBPODS) 重合体であった。

【化 3 4】



30

【 0 0 5 6 】

実施例 14 : Poly (0.7 BPF - 0.3 - 1,3 BPA / FBPODS) 重合体の合成

窒素気流下で 25 mL の 3 口フラスコに、BPF (0.54 g、1.54 mmol)、1,3-BPA (0.21 g、0.66 mmol) と FBPODS (1.0 g、2.22 mmol、1 mol % 過量) とにスルホラン (16.30 mL) を加えた後、80

40

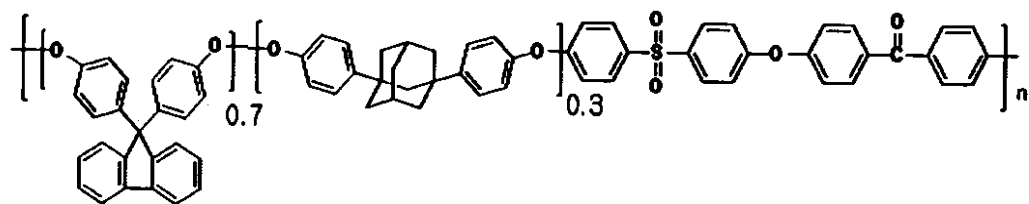
で完全に溶かし、30 分間撹拌する。これに、 K_2CO_3 (0.32 g、2.33 mmol、5 mol % 過量) を入れて 1 時間撹拌した後、反応温度を 160 まで徐々に上げた後、5 時間反応させて再び 220 で 10 時間反応させた。反応後、30 で 1 時間冷却した後、クロロホルム (10 mL) を入れて生成された KF と余分の K_2CO_3 とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を 400 mL のメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例 11 と同じ精製過程を経て純粋な Poly (0.7 BPF - 0.3 - 1,3 BPA / FBPODS) 重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量 (Mn)、分子量分布、及びガラス転移温度 (Tg) は、それぞれ 77 %、16,500、1.75、234 であった。

【 0 0 5 7 】

50

合成された重合体は、カルド系ビス(エーテルフェニレン)アダメンタン、カルド系ビス(エーテルフェニレン)フルオレン構造と既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンの反復構造とが配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系 $\text{poly}(0.7\text{BPF}-0.3-1,3\text{BPA}/\text{FBPODS})$ 重合体であった。

【化35】



(5)

【0058】

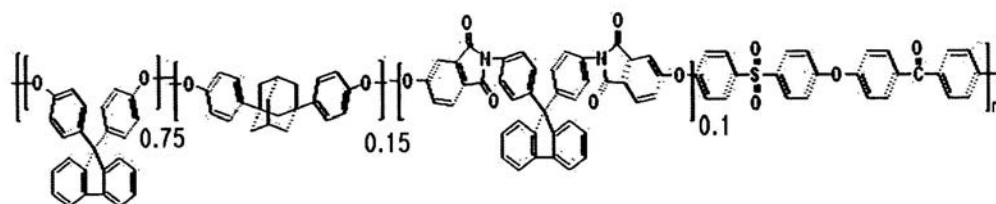
実施例15: $\text{poly}(0.75\text{BPF}-0.15-1,3\text{BPA}-0.1\text{BAF}-\text{HPI}/\text{FBPODS})$ 重合体の合成

窒素気流下で25mLの三口フラスコに、BPF(0.58g、1.64mmole)、1,3-BPA(0.18g、0.55mmole)、BAF-HPI(0.13g、0.22mmole)とFBPODS(1.0g、2.22mmole、1mole%過量)とにスルホン(17.60mL)を加えた後、80℃で完全に溶かし、30分間搅拌する。これに、 K_2CO_3 (0.32g、2.33mmole、5mole%過量)を入れて1時間搅拌した後、反応温度を160℃まで徐々に上げた後、5時間反応させて再び220℃で10時間反応させた。反応後、30℃で1時間冷却した後、クロロホルム(10mL)を入れて生成されたKFと余分の K_2CO_3 とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を400mLのメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例11と同じ精製過程を経て純粋な $\text{poly}(0.75\text{BPF}-0.15-1,3\text{BPA}-0.1\text{BAF}-\text{HPI}/\text{FBPODS})$ 重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量(M_n)、分子量分布、及びガラス転移温度(T_g)は、それぞれ80%、9,500、1.63、243℃であった。

【0059】

合成された重合体は、カルド系ビス(エーテルフェニレン)アダメンタン、カルド系ビス(エーテルフェニレン)フルオレン構造、イミド基を有したカルド系ビス(エーテルフェニレン)フルオレンと、既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンとの反復構造が配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系 $\text{poly}(0.75\text{BPF}-0.15-1,3\text{BPA}-0.1\text{BAF}-\text{HPI}/\text{FBPODS})$ 重合体であった。

【化36】



(6)

【0060】

実施例16: $\text{poly}(2,2-\text{BPA}/\text{FBPODS})$ 重合体の合成

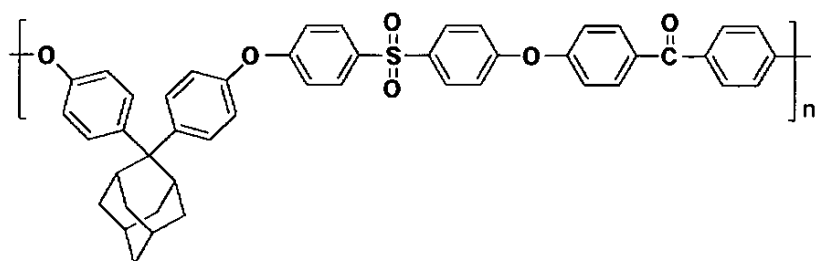
窒素気流下で25mLの三口フラスコに、2,2-BPA(0.7g、2.19mmole)とFBPODS(1.0g、2.22mmole、1mole%過量)とにスルホン(15.83mL)を加えた後、80℃で完全に溶かし、30分間搅拌する。これに、 K_2CO_3 (0.32g、2.33mmole、5mole%過量)を入れて1時間搅拌した後、反応温度を160℃まで徐々に上げた後、5時間反応させた後、再び220℃

で10時間反応させた。反応後、30℃で1時間冷却した後、クロロホルム(10mL)を入れて生成されたKFと余分の K_2CO_3 とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を400mLのメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例11と同じ精製過程を経て純粋なpoly(2,2-BPA/FBPODS)重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量(Mn)、分子量分布、及びガラス転移温度(Tg)は、それぞれ75%、21,900、1.52、247℃であった。

【0061】

合成された重合体は、カルド系ビス(エーテルフェニレン)アダメantanと既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンとの反復構造が交互に配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系poly(2,2-BPA/FBPODS)重合体であった。

【化37】



(7)

【0062】

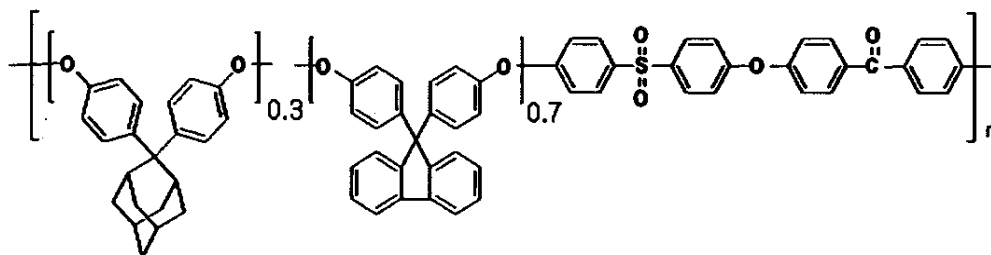
実施例17: poly(0.3-2,2BPA-0.7BPF/FBPODS)重合体の合成

窒素気流下で25mLの三口フラスコに、BPF(0.54g、1.53mmole)、2,2-BPA(0.21g、0.66mmole)とFBPODS(1.0g、2.22mmole、1mmole%過量)とにスルホン(13.8mL)を加えた後、80℃で完全に溶かし、30分間攪拌する。これに、 K_2CO_3 (0.32g、2.30mmole、5mmole%過量)を入れて1時間攪拌した後、反応温度を160℃まで徐々に上げて5時間反応させた後、再び220℃で10時間反応させた。反応後、30℃で1時間冷却した後、クロロホルム(10mL)を入れて生成されたKFと余分の K_2CO_3 とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を400mLのメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例11と同じ精製過程を経て純粋なpoly(0.3-2,2BPA-0.7BPF/FBPODS)重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量(Mn)、分子量分布、及びガラス転移温度(Tg)は、それぞれ86%、40,300、1.37、244℃であった。

【0063】

合成された重合体は、カルド系ビス(エーテルフェニレン)アダメantan、カルド系ビス(エーテルフェニレン)フルオレン構造と既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンの反復構造とが配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系poly(0.3-2,2BPA-0.7BPF/FBPODS)重合体であった。

【化38】



(8)

10

20

30

40

50

【0064】

実施例18：poly(0.7-2,2BPA-0.3BPF/FBPODS)重合体の合成

窒素気流下で25mLの三口フラスコに、BPF(0.23g、0.66mmole)、2,2-BPA(0.49g、1.53mmole)とFBPODS(1.0g、2.22mmole、1mole%過量)とにスルホラン(13.6mL)を加えた後、80で完全に溶かし、30分間攪拌する。これに、 K_2CO_3 (0.32g、2.33mmole、5mole%過量)を入れて1時間攪拌した後、反応温度を160まで徐々に上げた後、5時間反応させた後、再び220で10時間反応させた。反応後、30で1時間冷却した後、クロロホルム(10mL)を入れて生成されたKFと余分の K_2CO_3 とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を400mLのメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例11と同じ精製過程を経て純粋なpoly(0.7-2,2BPA-0.3BPF/FBPODS)重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量(M_n)、分子量分布、及びガラス転移温度(T_g)は、それぞれ85%、27,000、1.51、243であった。

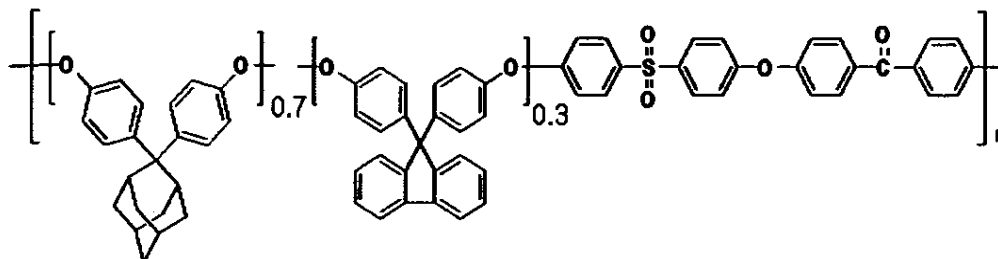
10

【0065】

合成された重合体は、カルド系ビス(エーテルフェニレン)アダメantan、カルド系ビス(エーテルフェニレン)フルオレン構造と既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンの反復構造とが配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系poly(0.7-2,2BPA-0.3BPF/FBPODS)重合体であった。

20

【化39】



(9)

30

【0066】

実施例19：Poly(0.8BPF-0.2-1,5NP/FBPODS)重合体の合成

窒素気流下で25mLの三口フラスコに、BPF(0.61g、1.75mmole)、1,5-NP(0.07g、0.44mmole)とFBPODS(1.0g、2.22mmole、1mole%過量)とにスルホラン(15.65mL)を加えた後、80で完全に溶かし、30分間攪拌する。これに、 K_2CO_3 (0.32g、2.33mmole、5mole%過量)を入れて1時間攪拌した後、反応温度を160まで徐々に上げた後、5時間反応させた後、再び220で10時間反応させた。反応後、30で1時間冷却した後、クロロホルム(10mL)を入れて生成されたKFと余分の K_2CO_3 とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を400mLのメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例11と同じ精製過程を経て純粋なPoly(0.8BPF-0.2-1,5NP/FBPODS)重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量(M_n)、分子量分布、及びガラス転移温度(T_g)は、それぞれ82%、20,100、1.47、235であった。

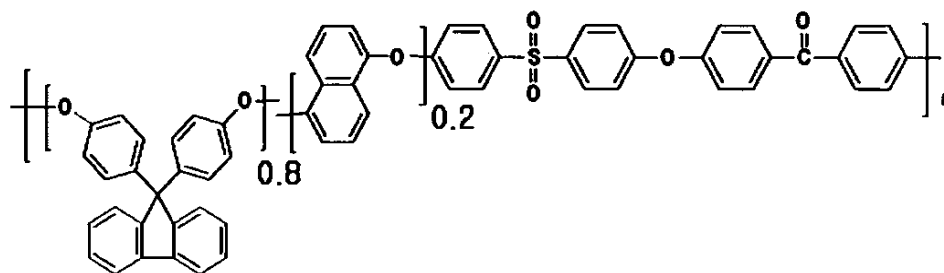
40

【0067】

合成された重合体は、ナフタレンと既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンとの反復構造が配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系Poly(0.8BPF-0.2-1,5NP/FBPODS)重合体であった。

50

【化 4 0】



(10)

【0068】

10

実施例 20 : Poly (0 . 8 B P F - 0 . 2 - 2 , 6 N P / F B P O D S) 重合体の合成

窒素気流下で 25 mL の 3 口フラスコに、B P F (0 . 61 g、1 . 75 mmol)、2 , 6 - N P (0 . 07 g、0 . 44 mmol) と F B P O D S (1 . 0 g、2 . 22 mmol、1 mol % 過量) とにスルホラン (15 . 65 mL) を加えた後、80 で完全に溶かし、30 分間攪拌する。これに、K₂CO₃ (0 . 32 g、2 . 33 mmol、5 mol % 過量) を入れて 1 時間攪拌した後、反応温度を 160 まで徐々に上げた後、5 時間反応させた後、再び 220 で 10 時間反応させた。反応後、30 で 1 時間冷却した後、クロロホルム (10 mL) を入れて生成された K F と余分の K₂CO₃ とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を 400 mL のメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例 11 と同じ精製過程を経て純粋な Poly (0 . 8 B P F - 0 . 2 - 2 , 6 N P / F B P O D S) 重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量 (M_n)、分子量分布、及びガラス転移温度 (T_g) は、それぞれ 80 %、15 , 600、1 . 36、234 であった。

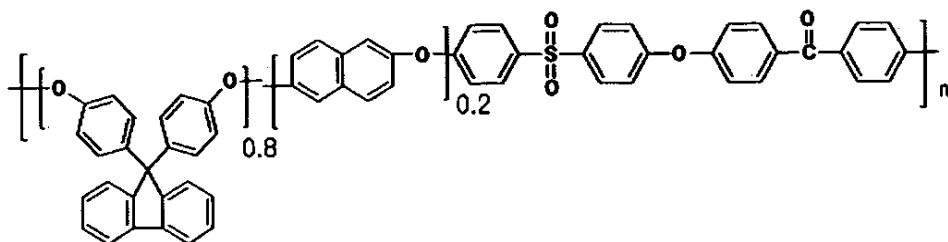
20

【0069】

合成された重合体は、ナフタレンと既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンとの反復構造が配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系 Poly (0 . 8 B P F - 0 . 2 - 2 , 6 N P / F B P O D S) 重合体であった。

【化 4 1】

30



(11)

【0070】

実施例 21 : Poly (0 . 8 B P F - 0 . 2 B P / F B P O D S) 重合体の合成

窒素気流下で 25 mL の 3 口フラスコに、B P F (0 . 61 g、1 . 75 mmol)、B P (0 . 08 g、0 . 44 mmol) と F B P O D S (1 . 0 g、2 . 22 mmol、1 mol % 過量) とにスルホラン (15 . 74 mL) を加えた後、80 で完全に溶かし、30 分間攪拌する。これに、K₂CO₃ (0 . 32 g、2 . 33 mmol、5 mol % 過量) を入れて 1 時間攪拌した後、反応温度を 160 まで徐々に上げた後、5 時間反応させた後、再び 220 で 10 時間反応させた。反応後、30 で 1 時間冷却した後、クロロホルム (10 mL) を入れて生成された K F と余分の K₂CO₃ とを沈澱させて濾過して除去した。濾過液を 400 mL のメタノールに沈澱させた。引き続き、実施例 11 と同じ精製過程を経て純粋な Poly (0 . 8 B P F - 0 . 2 B P / F B P O D S) 重合体を得た。合成された重合体の転換率、数平均分子量 (M_n)、分子量分布、及びガラス転移温度 (T_g) は、それぞれ 86 %、19 , 200、1 . 40、228 であ

40

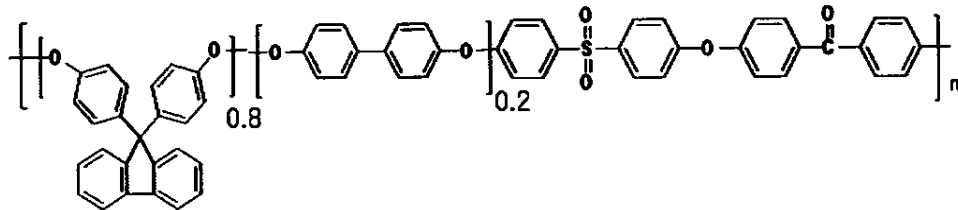
50

った。

【0071】

合成された重合体は、ビフェノールと既存の無定形高分子であるポリエーテルスルホンと結晶性高分子であるポリエーテルケトンとの反復構造が配列された下記の反復単位構造を有する新たなポリアリーレンエーテル系 $\text{Poly}(0.8\text{BPF}-0.2\text{BP/FP/ODS})$ 重合体であった。

【化42】



10

(12)

【0072】

試験例：重合体の特性分析

前述した反応条件から製造された新たなポリアリーレンエーテル系透明高耐熱性重合体は、無定形構造であることをX線回折器で確認した。また、これら重合体の分子量、熱的性質、透明度、CTE、フィルムの引張性質、吸湿性などは、下記の方法で測定し、それらの結果は、下記の表1、表2のようである。一方、合成された新たな重合体をクロロホルム溶媒に5～10wt%の濃度で溶かした後、溶媒キャスト方法を用いて40～100μm厚さのフィルムを製造した。

20

【0073】

ア) 重合体の分子量の測定

製造した重合体の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布(Mw/Mn)は、GPC(gel permeation chromatography)を用いて基準試料であるポリスチレンの絶対分子量に対する相対分子量を測定した。

【0074】

イ) 熱的相転移温度の測定

合成された単量体及び重合体の融点(Tm)とガラス転移温度(Tg)は、DSC(Differential Scanning Calorimeter)を使って窒素雰囲気下で一定の加熱速度(20 /min)で測定した。

30

【0075】

ウ) 熱的安定性の分析

製造した重合体の初期分解温度(1.0%損失分解温度)及びチャル(char)収率(600 で分解されずに残っている重合体の収率)などの熱的安定性は、TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)を使って窒素雰囲気下で一定の加熱速度(20 /min)で測定した。

【0076】

エ) 熱膨張係数(CTE)の測定

ASTM-E 831(extension mode)法によって、測定試料フィルム(厚さ40～100μm)のTgより5 高い温度で1時間等温加熱した後、TMA(Thermo-Mechanical Analyzer)を用いてCTEを測定した。

40

【0077】

オ) 水分吸収率の測定

ASTM-D 570方法によって、一定のサイズ(1cm×1cm)の試料フィルム(厚さ40～100μm)を110 で24時間真空乾燥させて重量を測る。このフィルムを23 の恒温槽に入れて24時間後、フィルム表面に付いている水分を濾過紙で拭き取った後、フィルムの重量を測定して、増加した水分の重量分率を計算する。

【0078】

50

カ) 引張性質の測定

ASTM-D882方法によって、一定のサイズ(0.5×7.0cm)の試料フィルム(40~100μm)をInstron機器を使って同じ条件(cross head speed 10mm/min)でstress-strain曲線を測定する。重合体フィルムのモジュラス(modulus)、破断時の延伸率(elongation at break)、引張強度(tensile strength)のような引張性質は、同じフィルム3個を同じ条件で測定した後、それらの平均値を重合体の物性値とした。

【0079】

下記の表1は、本発明による重合体の物性測定結果を示す。

【表1】

区分	高分子試料	Tg (°C)	透過度 (%) at 550 nm	吸湿度 (%) at 23 °C 24 h	CTE (ppm) (温度区間 °C)
実施例11	Poly(BPF/FBPODS)	245	93 (40 μm)	0.64	66 (50-150) 74 (50-220)
実施例12	Poly(1,3-BPA/FBPODS)	208	91 (45 μm)	0.65	61 (50-100) 64 (50-200)
実施例14	Poly(0.7BPF-0.3-1,3BPA/FBPODS)	234	85 (35 μm)	0.65	58.9 (50-200)
実施例15	Poly(0.75BPF-0.15-1,3BPA-0.1BAF-HPI/FBPODS)	243	70 (30 μm)	0.77	67.5 (50-200)
実施例16	Poly(2,2BPA/FBPODS)	247	88 (30 μm)	0.63	58.2 (50-200)
実施例17	Poly(0.3-2,2BPA-0.7BPF/FBPODS)	244	65 (75 μm)	0.66	55 (60-100) 63(50-200)
実施例18	Poly(0.7-2,2BPA-0.3BPF/FBPODS)	243	60 (60 μm)	0.64	54(60-100) 59(50-200)

【0080】

下記の表2は、本発明による重合体の熱分解温度及び引張性質の比較結果を示す。

【表2】

区分	高分子試料	分解開始 温度 (°C)	引張 強度 (MPa)	モジュ ラス (MPa)	破断時 延伸率 (%)
実施例11	Poly(BPF/FBPODS)5)	464	76	2350	11
実施例12	Poly(1,3-BPA/FBPODS)5)	439	45	1785	4.5
実施例14	Poly(0.7BPF-0.3-1.3BPA/FBPODS)	426	51	1805	4.1
実施例15	Poly(0.75BPF-0.15-1,3BPA-0.1BAF-HPI/FBPODS)	458	48	1903	5.7
実施例16	Poly(2,2-BPA-FBPODS)	448	50	1964	3.3
実施例17	Poly(0.3-2,2BPA-0.7BPF/FBPODS)	453	68	2143	21.2
実施例18	Poly(0.7-2,2BPA-0.3BPF/FBPODS)	419	51	1957	9.7
実施例19	Poly(0.8BPF-0.2-2,6NP/FBPODS)	460	47	1875	3.3

【0081】

本発明では、新たな芳香族ジハライド化合物であるFBPODSとカルド系芳香族単量

10

20

30

40

50

体ジオールまたはカルド系及び非カルド系芳香族ジオールの混合物とを使って合成した新たな構造のポリ(アリーレンエーテル)重合体が、透明性と耐熱性とを兼備しただけではなく、吸湿特性も優れていることを確認することができた。

【0082】

次世代フレキシブルディスプレイ、太陽電池、電子ペーパーの基板素材として用いられるためには、物性のうち、熱膨張係数CTEが高温で低いほど最も有利であり、材料の吸湿性が低く、また550nmでの透過特性が高いほど有利である。

【0083】

前記[表1]と[表2]とに記載の本発明による重合体の場合、CTE値が50~200の間の区間で約58~74ppmの間である。この値は、比較例の既存の試製品と対等であるか、Appear3000(アメリカPromerus COP)の74~112ppmより優れる。一方、本発明による重合体の吸湿度(0.63~0.77%)の場合、Neopulim(日本Mitsubishi Gas Chem PI)の吸湿度(2.1%)よりは、約4倍、PES(日本Sumitomo Bakelite)の吸湿度(1.4%)よりは、約2倍以上優れる。

10

【0084】

また、透過度の場合にも、60~93%であって、従来製品と比肩することができる程度に優れる。それ以外に、ガラス転移温度(Tg)は、234~247の間であって、PES(日本住友ベークライト)のガラス転移温度である223より熱的特性と耐熱性とが遥かに有利である。

20

【0085】

現在のところ、あらゆる物性において次世代フレキシブルプラスチック基板素材に適した素材は、いまだに発明されていないが、本発明によるポリ(アリーレンエーテル)重合体は、次世代フレキシブル素材として機械的物性において十分に満足させているので、新たな次世代基板素材として活用可能性が高い。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明によるポリアリーレンエーテル系重合体は、透明性と耐熱性とを兼備して、次世代巻き取り型ディスプレイ、太陽電池、電子ペーパーの用途として使えるフレキシブルプラスチック基板素材として適している。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ハン・ヤンキョ
大韓民国 139-242 ソウル ノウONG コンヌン 2ドン ヒョソン ハンツビル ア
パートメント #309-301
- (72)発明者 コン・ギョンピョ
大韓民国 681-764 ウルサン チュンG テファドン カンピョン マンション #1-
302
- (72)発明者 キム・ムンギ
大韓民国 463-832 ギョンギド ソンナムシ ブンダンG ブンダンドン 138 ワー
ルド メリディアン ヴィラ #301
- (72)発明者 ホン・ボラ
大韓民国 131-220 ソウル チョンナング サンボンドン サンボン オフィステル #
320
- (72)発明者 チュン・ヒュンエ
大韓民国 463-050 ギョンギド ソンナムシ ブンダンG ソヒョンドン ウソン アパ
ートメント #210-1306

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特開平04-213330(JP,A)
特開2008-045093(JP,A)
特開平01-256528(JP,A)
特開2007-197590(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 65/00-65/48
CAplus/REGISTRY(STN)