

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1914

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 8 L 79/08 L R B 9285-4 J

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-182857

(22)出願日 平成4年(1992)6月18日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

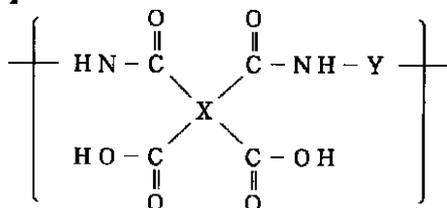
(54)【発明の名称】 ポリアミド酸組成物及びポリイミド組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリイミドの屈折率を自由に変えることができるポリイミド組成物を提供する。

【構成】 一般式(化1)：

【化1】



で表される繰返し単位(但しXは4価の有機基、Yは2価の有機基を表す)を有するポリアミド酸、あるいはその相当するポリイミドと、エルビウム化合物を必須成分とするポリアミド酸組成物、又はポリイミド組成物。

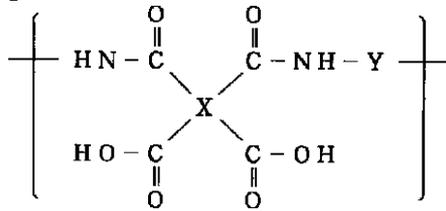
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明のポリアミド組成物は下記一般式

(化1)：

【0007】

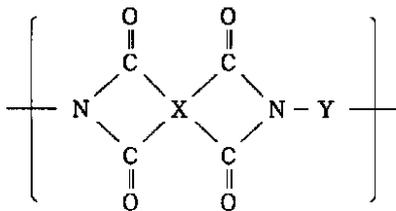
【化1】



【0008】で表される繰返し単位（但しXは4価の有機基、Yは2価の有機基を表す）を有するポリアミドとエルビウム化合物を必須成分とすることを特徴とする。本発明の第2の発明のポリイミド組成物は下記一般式(化2)：

【0009】

【化2】



【0010】で表される繰返し単位（但しXは4価の有機基、Yは2価の有機基を表す）を有するポリイミドとエルビウム化合物を必須成分とすることを特徴とする。

【0011】前記のような状況にかんがみ本発明者らは鋭意検討を行った結果ポリイミドにエルビウム化合物を配合したポリイミド組成物はエルビウム化合物の量と屈折率の間により相関関係があることを見出し本発明を完成するに至った。

【0012】本発明に用いるポリアミド酸、ポリイミドとしては、すべてのポリアミド酸、ポリイミドが使用できる。例えば以下に示すテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから製造されるポリアミド酸、ポリアミド酸共重合体、ポリアミド酸混合物、ポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物が挙げられる。

【0013】テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げる。(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス{3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ}ピロメリット酸、2,3,3',4'-ピフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2,3,3',3,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテ

ル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,6-テトラカルボキシナフタレン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、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、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル、2,2',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ベンゼン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、3,4,9,10-テトラカルボキシペリレン、2,2-ビス{4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2,2-ビス{4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ジフェニルエーテル、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、ジフルオロピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニルなどである。

【0014】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。m-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノキシレン、2,4-ジアミノデュレン、4-(1H,1H,11H-エイコサフルオロウンデカノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(1H,1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ)

5

- 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - ペンタフルオロフェ
 ノキシ - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - (2, 3,
 5, 6 - テトラフルオロフェノキシ) - 1, 3 - ジアミ
 ノベンゼン、4 - (4 - フルオロフェノキシ) - 1, 3
 - ジアミノベンゼン、4 - (1H, 1H, 2H, 2H -
 パーフルオロ - 1 - ヘキサノキシ) - 1, 3 - ジアミノ
 ベンゼン、4 - (1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオ
 ロ - 1 - ドデカノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、
 p - フェニレンジアミン、2, 5 - ジアミノトルエン、
 2, 3, 5, 6 - テトラメチル - p - フェニレンジアミ
 ン、2, 5 - ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス
 (トリフルオロメチル) フェニレンジアミン、ジアミノ
 テトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペ
 ンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 5 - ジアミノ(パ
 ーフルオロヘキシル)ベンゼン、2, 5 - ジアミノ(パ
 ーフルオロブチル)ベンゼン、ベンジジン、2, 2' -
 ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、
 3, 3' - ジメトキシベンジジン、2, 2' - ジメトキ
 シベンジジン、3, 3', 5, 5' - テトラメチルベン
 ジジン、3, 3' - ジアセチルベンジジン、2, 2' -
 10 ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノピフ
 フェニル、オクタフルオロベンジジン、3, 3' - ビス
 (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノピフェニ
 ル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'
 - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフ
 ェニルスルホン、2, 2 - ビス(p - アミノフェニル)
 プロパン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジ
 フェニルエーテル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジ
 アミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス(アニリノ)エ
 20 タン、2, 2 - ビス(p - アミノフェニル)ヘキサフル
 オロプロパン、1, 3 - ビス(アニリノ)ヘキサフルオ
 ロプロパン、1, 4 - ビス(アニリノ)オクタフルオ
 ロブタン、1, 5 - ビス(アニリノ)デカフルオロペンタ
 ン、1, 7 - ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘプ
 タン、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4,
 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ビス
 (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニ
 ルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラキス(トリフ
 ルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテ
 ル、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4'
 30 - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - p
 - テルフェニル、1, 4 - ビス(p - アミノフェニル)
 ベンゼン、p - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメ
 チルフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)
 ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(アミノフ
 エノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼ
 ン、4, 4', 4', 4' - ジアミノ - p - クォーターフェニ
 ル、4, 4' - ビス(p - アミノフェノキシ)ピフェニ
 ル、2, 2 - ビス{4 - (p - アミノフェノキシ)フェ
 ニル}プロパン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキ

6

シフェニル)ジフェニルスルホン、2, 2 - ビス{4 -
 (4 - アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロ
 プロパン、2, 2 - ビス{4 - (3 - アミノフェノキシ)
 フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス{4
 - (2 - アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオ
 ロプロパン、2, 2 - ビス{4 - (4 - アミノフェノキ
 シ) - 3, 5 - ジメチルフェニル}ヘキサフルオロ
 プロパン、2, 2 - ビス{4 - (4 - アミノフェノキシ)
 - 3, 5 - ジトリフルオロメチルフェニル}ヘキサフル
 10 オロプロパン、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフ
 ルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、4, 4' - ビス
 (4 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ)ピ
 フェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフル
 オロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'
 - ビス(3 - アミノ - 5 - トリフルオロメチルフェノキ
 シ)ジフェニルスルホン、2, 2 - ビス{4 - (4 - ア
 ミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル}
 20 ヘキサフルオロプロパン、ビス{(トリフルオロメチ
 ル)アミノフェノキシ}ピフェニル、ビス{(トリフ
 ルオロメチル)アミノフェノキシ}フェニル}ヘキサフ
 ルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1, 5 - ジ
 アミノナフタレン、2, 6 - ジアミノナフタレン、ビス
 {2 - [(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオ
 ロイソプロピル}ベンゼン、ビス(2, 3, 5, 6 - テ
 トラフルオロ - 4 - アミノフェニル)エーテル、ビス
 (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニ
 ル)スルフィド、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)
 テトラメチルジシロキサン、1, 4 - ビス(3 - アミノ
 プロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4 - アミノ
 30 フェニル)ジエチルシラン、1, 3 - ジアミノテトラフ
 ルオロベンゼン、1, 4 - ジアミノテトラフルオロベン
 ゼン、4, 4' - ビス(テトラフルオロアミノフェノキ
 シ)オクタフルオロピフェニル等がある。

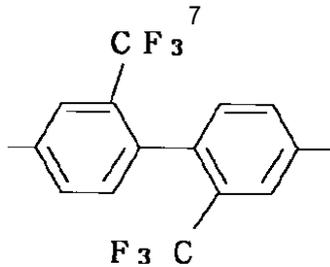
【0015】本発明に用いるエルビウム化合物は、例え
 ば塩化エルビウム、塩化エルビウムの6水和物、酸化エ
 ルビウムなどがある。

【0016】本発明のポリアミド酸組成物は、ポリアミ
 ド酸溶液にエルビウム化合物を適量添加し、自然放置又
 はかくはんして均一溶液にすることにより得ることがで
 40 ける。またポリイミド組成物は得られたポリアミド酸組
 成物を熱的、又は化学的イミド化を行うことにより得る
 ことができる。

【0017】本発明の式(化1)で表される繰返し単位
 を有するポリアミド酸あるいは式(化2)で表される繰
 返し単位を有するポリイミドとして、そのY成分が下記
 構造式(化3)：

【0018】

【化3】



【0019】で表される2価の有機基であるポリアミド酸あるいはポリイミドがすべて又は一部含まれるものが挙げられる。

【0020】

【実施例】以下いくつかの実施例を用いて本発明を詳しく説明する。なお本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0021】実施例1

三角フラスコに2,2-ビス(3,4-ジカルポキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物88.8g(0.2mol)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノピフェニル64.0g(0.2mol)及びN,N-ジメチルアセトアミド1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間かくはんし、濃度約15wt%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液30.21gに塩化エルビウムの6水和物($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を0.10g加え、室温でかくはんし、均一溶液とした。こうして得られたポリアミド酸組成物をシリコンウェハ上にスピコートした後オープン中で70で2時間、160で1時間、250で30分、350で1時間加熱し、イ*

*ミド化を行った。このようにしてエルビウム含量が1wt%のポリイミド組成物を得た。このフィルムのナトリウムD線における23での屈折率を測定した結果、平均屈折率は1.552であった。

【0022】実施例2

実施例1と同様にしてエルビウム含量が5wt%のポリアミド酸組成物、ポリイミド組成物を得た。ポリイミド組成物の屈折率を実施例1と同様にして測定した結果、平均屈折率は1.557であった。

10 【0023】実施例3

実施例1と同様にしてエルビウム含量が10wt%のポリアミド酸組成物、ポリイミド組成物を得た。ポリイミド組成物の屈折率を実施例1と同様にして測定した結果、平均屈折率は1.568であった。

【0024】参考例1

エルビウム化合物を全く添加しない同一のポリアミド酸から作製したポリイミドフィルムの平均屈折率は1.549であった。

【0025】

20 【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリアミド酸組成物から得た本発明のポリイミド組成物のフィルムの屈折率はエルビウム含量が増加するに伴い増加し、屈折率を自由に制御できる。したがってクラッド、コアとも同一のポリイミドからなるポリイミド光導波路が形成できることが期待できる。またエルビウムが分散された石英系光ファイバ、石英系光導波路は光の増幅機能を有することが明らかとなっており、本発明のポリイミド組成物も光の増幅機能を有することが期待できる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 孔三郎
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 西 成人
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内