

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-273934

(P2008-273934A)

(43) 公開日 平成20年11月13日(2008.11.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 339/08 (2006.01)	C O 7 D 339/08 C S P	4 C O 2 3
C O 8 G 73/10 (2006.01)	C O 8 G 73/10	4 C O 5 0
C O 7 D 493/10 (2006.01)	C O 7 D 493/10	4 C O 7 1
C O 7 D 493/04 (2006.01)	C O 7 D 493/04 1 O 1 B	4 J O 4 3
C O 7 D 487/10 (2006.01)	C O 7 D 487/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-59600 (P2008-59600)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成20年3月10日 (2008. 3. 10)		J S R株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-91438 (P2007-91438)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(32) 優先日	平成19年3月30日 (2007. 3. 30)	(71) 出願人	304021417
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		国立大学法人東京工業大学
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
		(74) 代理人	100086759
			弁理士 渡辺 喜平
		(72) 発明者	劉 金剛
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国
			立大学法人東京工業大学内
		(72) 発明者	中村 康広
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国
			立大学法人東京工業大学内

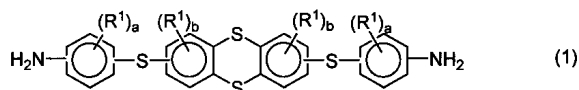
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規ジアミン化合物、それを使用して製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体

(57) 【要約】

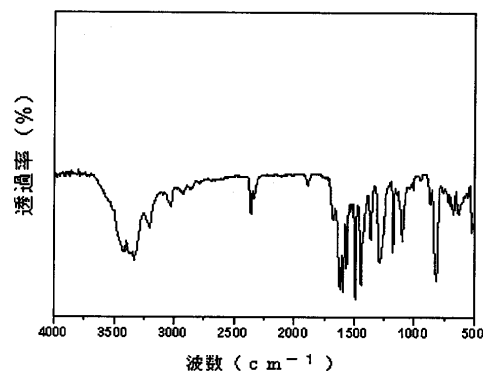
【課題】より高屈折率で、透明性及び耐熱性に優れたイミド化重合体を製造するための新規なジアミン化合物、それを用いて製造されたポリアミック酸及びイミド化重合体を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で示されるジアミン化合物；下記ジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物を重縮合させて得られるポリアミック酸；及びそれを加熱して得られるイミド化重合体。



[R¹ はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を示し、aはそれぞれ独立して0～4の整数を示し、bはそれぞれ独立して0～3の整数を示す。]

【選択図】図1

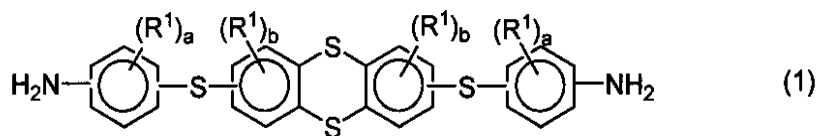


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示されるジアミン化合物。

【化 1】

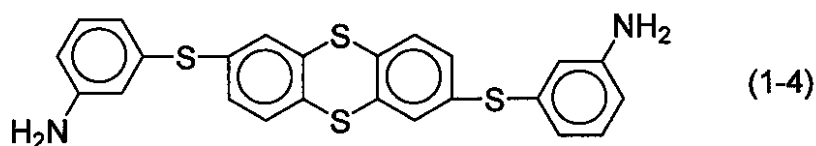
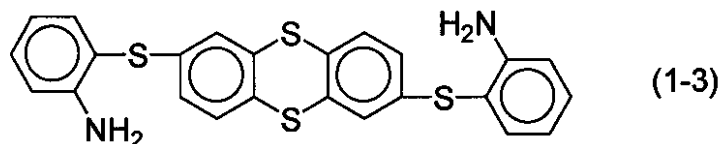
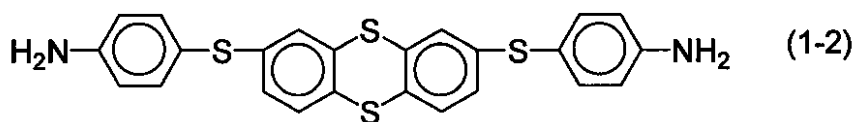
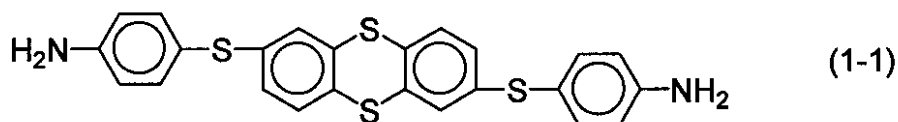


[式(1)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を示し、 a はそれぞれ独立して0～4の整数を示し、 b はそれぞれ独立して0～3の整数を示す。]

【請求項 2】

下記式(1-1)～(1-4)で示される化合物からなる群から選択される請求項1に記載のジアミン化合物。

【化 2】



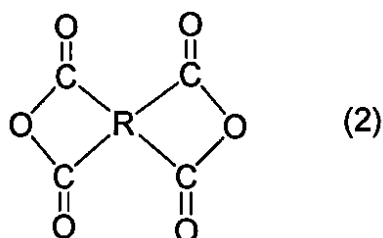
【請求項 3】

請求項1又は2に記載の一般式(1)で示されるジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物を重縮合させて得られるポリアミック酸。

【請求項 4】

前記テトラカルボン酸二無水物が、下記一般式(2)で示される化合物である請求項3に記載のポリアミック酸。

【化 3】



[式(2)中、 R は、4価の脂肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示す。]

【請求項 5】

下記一般式(3)で示される構造を有するポリアミック酸。

10

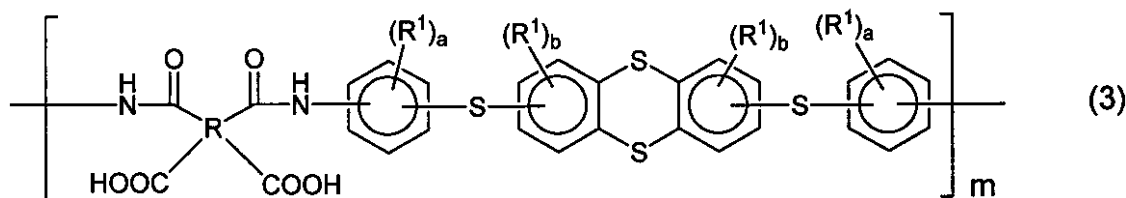
20

30

40

50

【化 4】



〔式(3)中、Rは4価の脂肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示し、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を示し、aはそれぞれ独立して0～4の整数を示し、bはそれぞれ独立して0～3の整数を示し、mは1～100000の数を示す。〕

10

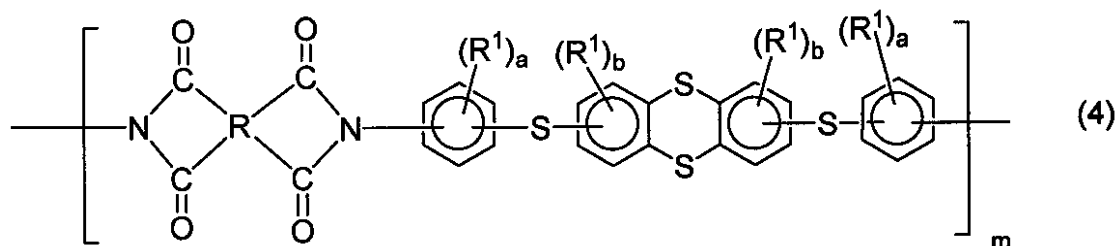
【請求項 6】

請求項4又は5に記載のポリアミック酸をイミド化したイミド化重合体。

【請求項 7】

下記一般式(4)で示される構造を有するイミド化重合体。

【化 5】



20

〔式(4)中、Rは4価の脂肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示し、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を示し、aはそれぞれ独立して0～4の整数を示し、bはそれぞれ独立して0～3の整数を示し、mは1～100000の数を示す。〕

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なジアミン化合物、並びにそれを使用して製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは複素環や芳香環等の環状構造からなる高次構造を多数有し、高温になっても分子鎖が動き難いこと、二重結合等の高次結合を多数有し、原子間結合エネルギーが大きいこと、複素環や芳香環がポリマー分子内、ポリマー分子間で相互に作用し合いCT(Charge Transfer)錯体を形成し、凝集力が大きい等の理由から、ポリイミドの耐熱性は各種プラスチックの中でも最高位にランクされる。

40

【0003】

さらに、ポリイミドは耐熱性に優れるだけでなく、高強度・高弾性で機械特性にも優れ、高絶縁・低誘電で電気特性にも優れ、さらには耐薬品性、耐放射線性、難燃性にも優れている。

【0004】

近年では、感光性を有するポリイミドも開発され、超高集積半導体に、強靱で接着力の強いポリイミドは宇宙往還機に、透明性の高いポリイミドは光通信機器に、射出成型性の良いポリイミドは自動車部品を始めとする耐熱摺動部品に使用されている。

【0005】

50

上記のような特性を有するポリイミドを光学的用途に用いた例として、硫黄原子を含有する二酸無水物と硫黄原子を含有しないジアミンを使用したポリイミドを光導波路として利用した例（特許文献１）；硫黄原子を含有しない二酸無水物と硫黄原子を含有するジアミンを使用したポリイミドを液晶配向膜として利用した例（特許文献２）；特定の構造を有するポリイミドと酸化チタン粒子の混合物を高屈折率材料として利用した例（特許文献３）；及び硫黄原子を含有しないポリアミック酸と酸化チタン粒子及び他の特定の化合物との混合物をポジ型感光性樹脂組成物として利用した例（特許文献４）等が知られている。

【０００６】

【特許文献１】特開２００４－１３１６８４号公報

10

【特許文献２】特開平５－２６３０７７号公報

【特許文献３】特開２００１－３５４８５３号公報

【特許文献４】特開２００５－２０８４６５号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、より高屈折率で、透明性及び耐熱性に優れたポリイミドを製造するための新規なジアミン化合物、それを用いて製造されたポリアミック酸及びポリイミドを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

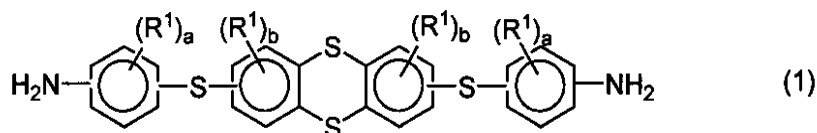
20

【０００８】

即ち、本発明は下記の新規なジアミン化合物、それとテトラカルボン酸二無水物からなる新規なポリアミック酸及びイミド化重合体を提供する。

１．下記一般式（１）で示されるジアミン化合物。

【化６】

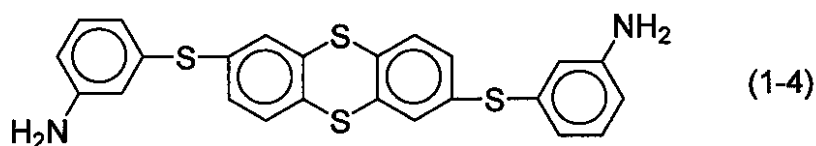
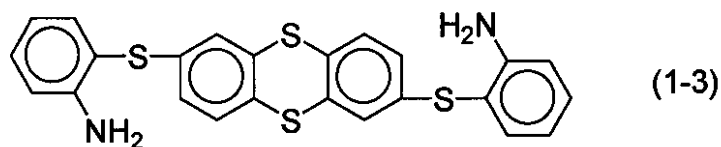
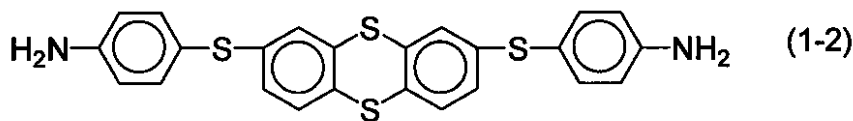
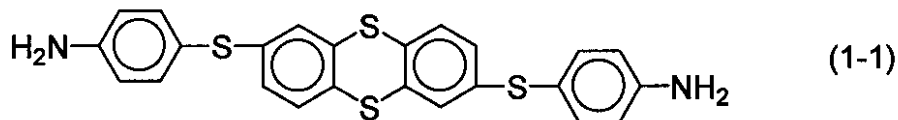


30

〔式（１）中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数１～３のアルキル基を示し、 a はそれぞれ独立して０～４の整数を示し、 b はそれぞれ独立して０～３の整数を示す。〕

２．下記式（１－１）～（１－４）で示される化合物からなる群から選択される上記１に記載のジアミン化合物。

【化 7】



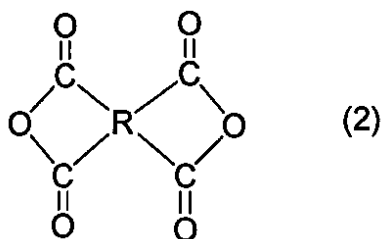
10

3. 請求項 1 又は 2 に記載の一般式 (1) で示されるジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物を重縮合させて得られるポリアミック酸。

20

4. 前記テトラカルボン酸二無水物が、下記一般式 (2) で示される化合物である上記 3 に記載のポリアミック酸。

【化 8】

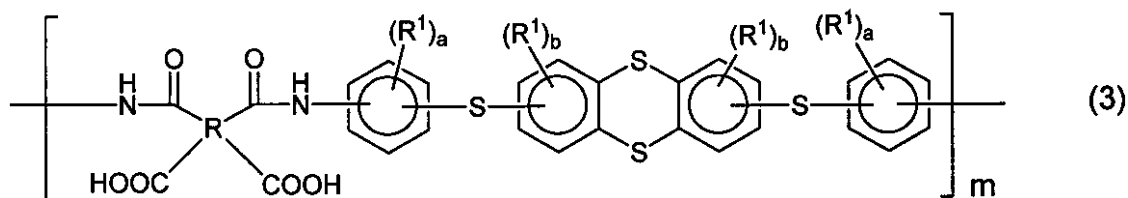


30

[式 (2) 中、R⁵ は、4 価の脂肪族基、4 価の脂環族基又は 4 価の芳香族基を示す。]

5. 下記一般式 (3) で示される構造を有するポリアミック酸。

【化 9】



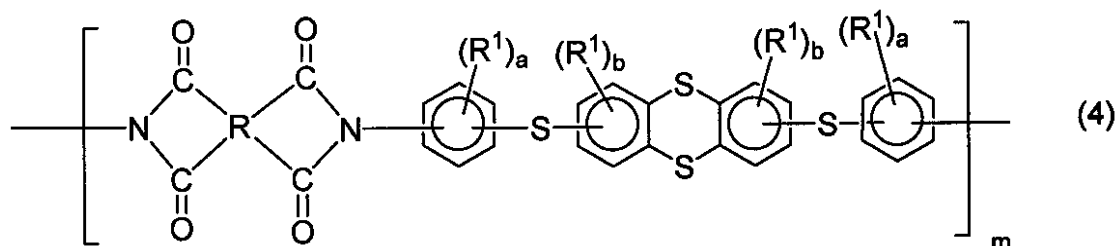
40

[式 (3) 中、R は 4 価の脂肪族基、4 価の脂環族基又は 4 価の芳香族基を示し、R¹ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、a はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を示し、b はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を示し、m は 1 ~ 100000 の数を示す。]

6. 上記 4 又は 5 に記載のポリアミック酸をイミド化したイミド化重合体。

7. 下記一般式 (4) で示される構造を有するイミド化重合体。

【化 1 0】



〔式(4)中、Rは4価の脂肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示し、R¹はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を示し、aはそれぞれ独立して0～4の整数を示し、bはそれぞれ独立して0～3の整数を示し、mは1～1000000の数を示す。〕

10

【発明の効果】

【0009】

本発明の新規なジアミン化合物を用いることにより、高屈折率で、透明性及び耐熱性に優れたポリアミック酸及びイミド化重合体を提供することができる。

本発明の新規なポリアミック酸及びイミド化重合体は、特に高屈折率と、優れた透明性及び耐熱性を要求される光学的用途に好適である。

本発明では硫黄原子を導入した新規ジアミン化合物を使用することにより、高屈折率と高耐熱性を両立できる高屈折率材料を提供することができる。

20

新規ジアミン化合物と脂肪族又は脂環族テトラカルボン酸二無水物とを組み合わせることにより、高屈折率と高透明性、そして高耐熱性に優れたイミド化重合体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の新規なジアミン化合物、それを用いて製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体について具体的に説明する。

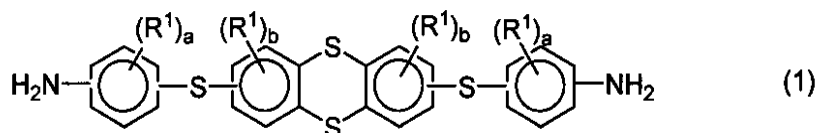
【0011】

I. ジアミン化合物

本発明のジアミン化合物は、チアンスレン骨格を有する、下記一般式(1)で示される構造を有する化合物である。チアンスレン骨格を有することにより、これを用いて製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体を高屈折率にすることができる。

30

【化 1 1】



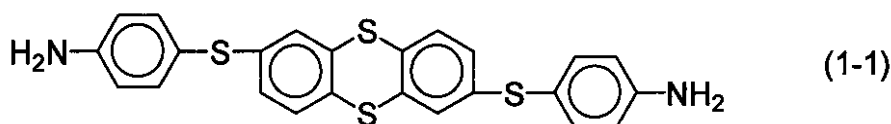
上記一般式(1)中のR¹はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を示し、a及びbはそれぞれ基R¹の置換数を示し、aはそれぞれ独立して0～4の整数を示し、bはそれぞれ独立して0～3の整数を示す。a及びbは0であることが好ましい。

40

【0012】

アミン部位の反応性を上げ、テトラカルボン酸二無水物との縮合反応を効率的に進行させるためには、チアンスレン環の2位及び7位にスルフィド結合を有することが好ましい。即ち、下記式(1-1)で示される2,7-ビス(4-アミノフェニレンスルファニル)チアンスレンであることが好ましい。

【化 1 2】



50

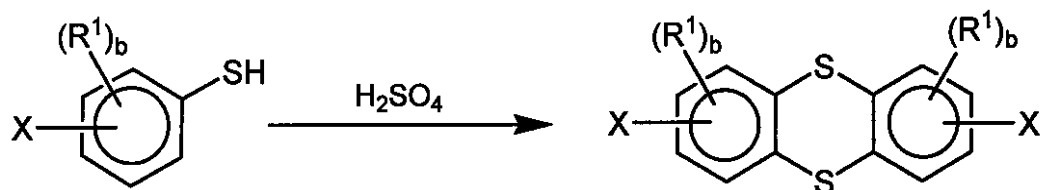
【 0 0 1 3 】

本発明のジアミン化合物は、次のようにして製造することができる。

工程 1：チアンスレン骨格の製造

チアンスレン環の製造方法は公知であり、公知の方法に従って製造することができる。例えば、下記反応式のように、ハロゲン置換チオフェノール誘導体を、硫酸（発煙硫酸又は濃硫酸）の存在下に縮合させて、ジハロゲン置換チアンスレン誘導体を得る。

【 化 1 3 】



10

(X=ハロゲン原子)

ハロゲン置換チオフェノール誘導体

ジハロゲン置換チアンスレン誘導体

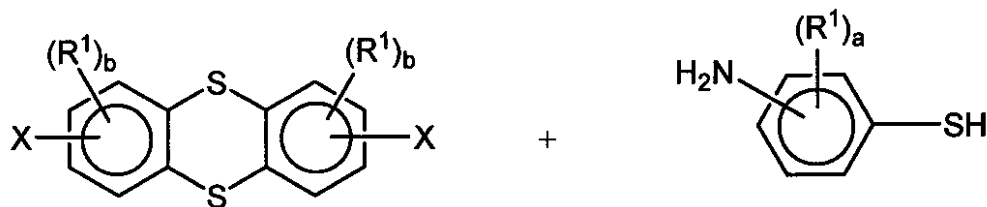
【 0 0 1 4 】

工程 2：ジアミン化合物の製造

非プロトン性極性溶剤中、無水炭酸カリウムと p - アミノチオフェノール誘導体とを反応させ、p - アミノチオフェノール誘導体のカリウム塩を合成する。そこに、上記工程 1 で製造したジハロゲン置換チアンスレン誘導体を添加することにより、一般式 (1) で示されるジアミン化合物を製造することができる。

20

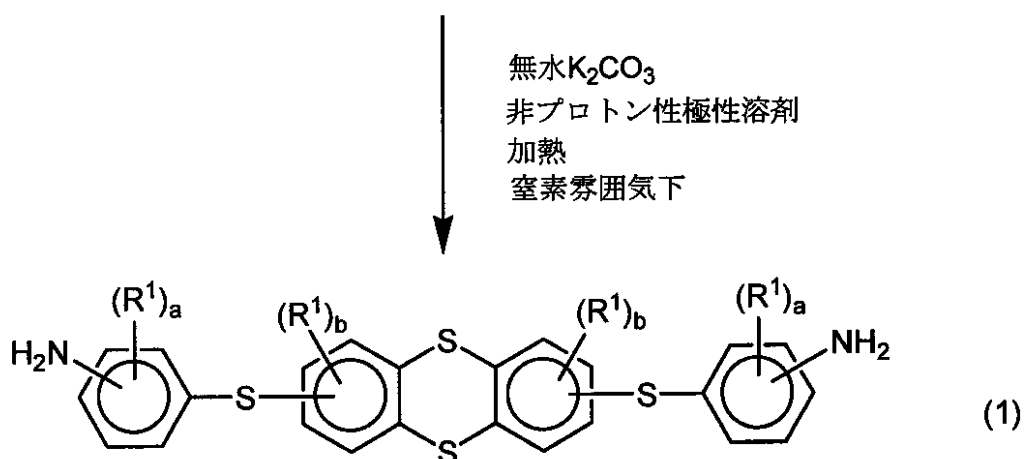
【 化 1 4 】



ジハロゲン置換チアンスレン誘導体

アミノ置換チオフェノール誘導体

30



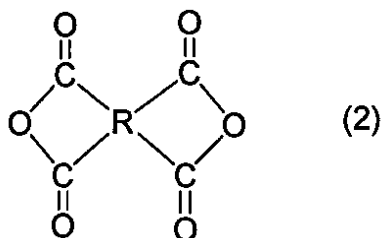
40

【 0 0 1 5 】

I I . ポリアミック酸

本発明のポリアミック酸は、前記本発明のジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを重縮合反応させて得られる重合体であり、好ましくは下記一般式 (2)

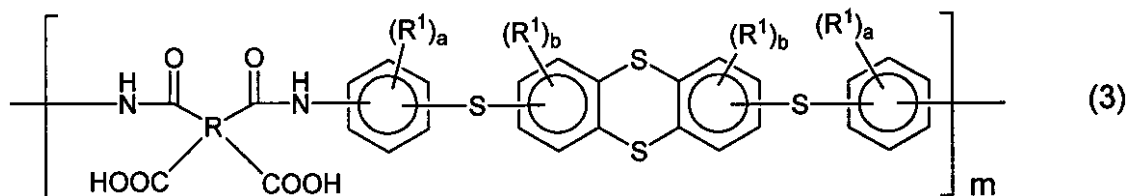
【化 1 5】



で示される構造を有するテトラカルボン酸二無水物との重縮合反応によって得られる下記一般式 (3) で示される構造を有する重合体である。

10

【化 1 6】



【0016】

上記一般式 (2) 及び (3) 中の R は、テトラカルボン酸二無水物から無水物基を除去した残基に相当する 4 価の脂肪族基、4 価の脂環族基又は 4 価の芳香族基を示す。

20

上記一般式 (3) 中の R¹ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、a 及び b はそれぞれ基 R¹ の置換数を示し、a はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を示し、b はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を示す。a 及び b は 0 であることが好ましい。

上記一般式 (3) 中の m は、1 ~ 100000 の数を示し、100 ~ 1000000 であることが好ましい。

【0017】

上記一般式 (2) で示されるテトラカルボン酸二無水物は、脂肪族、脂環族又は芳香族テトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれ、光学的用途において必要とされる優れた透明性を有する重合体を得られることから脂肪族又は脂環族テトラカルボン酸二無水物がより好ましい。

30

【0018】

脂肪族又は脂環族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4, 10 - ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン - 3, 5, 9, 11 - テトラオン、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二水和物、3, 5, 6 - トリカルボキシノルボルナン - 2 - 酢酸二無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族及び脂環族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらのうちではブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、4, 10 - ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン - 3, 5, 9, 11 - テトラオン、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物及び 1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオンが好ましく、1, 2, 3

40

50

、4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、4, 10 - ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン - 3, 5, 9, 11 - テトラオン、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

【0019】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホントラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレントラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシラントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシラントラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フラントラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス(フタル酸)二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらのうちでは、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホントラカルボン酸二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス(フタル酸)二無水物及び3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

10

20

【0020】

また、より高屈折率のポリアミック酸が得られることから、硫黄原子を含むテトラカルボン酸二無水物を用いることも好ましい。硫黄原子含有酸無水物の例としては、例えば、4, 4' - [p - チオビス(フェニレン - スルファニル)]ジフタル酸無水物等が挙げられる。

【0021】

尚、本発明のポリアミック酸の製造において、上記一般式(1)で示されるジアミン化合物の他に、本発明の効果が損なわれない範囲内で、他のジアミンを併用することもできる。このようなジアミン化合物としては、例えばp - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、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エタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3 - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (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 - アミノフェニル)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)フェニル]スルホン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル) - 10 - ヒドロアントラセン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、4, 4' - メチレン - ビス(2 - クロロアニリン)、2, 2', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジメトキシビフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - (p - フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4' - (m - フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリンを挙げることができる。

30

40

50

【 0 0 2 2 】

また、ジアミノテトラフェニルチオフエン等のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン； 1，1 - メタキシリレンジアミン、1，3 - プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4，4 - ジアミノヘプタメチレンジアミン、1，4 - ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ - 4，7 - メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6，2，1，0^{2.7}] - ウンデシレンジメチルジアミン等の脂肪族又は脂環族ジアミンも挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明のポリアミック酸の製造に用いるジアミン類のうち、一般式(1)で示される本発明のジアミン化合物の割合は、50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、高屈折率を達成するためには100モル%であることが特に好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

一般式(1)で示されるジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物との重縮合反応は、公知の方法及び条件下に行うことができるが、例えば、下記の方法で行うことが好ましい。

N - メチル - 2 - ピロリドン等の非プロトン性有機溶媒中において、ジアミン化合物と酸二無水物とを攪拌混合することによって、本発明のポリアミック酸を溶液として得ることができる。例えば、ジアミン化合物を有機溶媒に溶解し、これに酸二無水物を加えて、攪拌混合してもよく、また、ジアミン化合物と酸二無水物との混合物を有機溶媒に加えて、攪拌混合してもよい。反応は、通常、100以下、好ましくは、80以下の温度で、常圧下に行われる。しかし、反応は、必要に応じて、加圧下又は減圧下に行ってもよい。反応時間は、用いるジアミン化合物と酸二無水物や、有機溶媒、反応温度等によって異なるが、通常、4～24時間の範囲である。

20

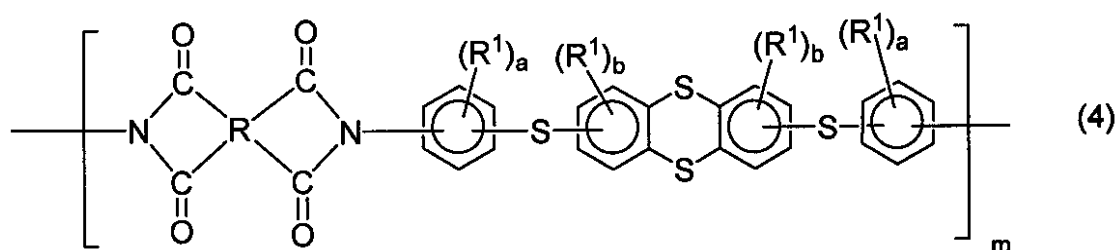
【 0 0 2 5 】

I I I . イミド化重合体

本発明のイミド化重合体は、前記本発明のポリアミック酸をイミド化して得られ、好ましくは下記一般式(4)で示される構造を有する。

30

【化17】



式(4)中、R、R¹、a、b及びmは、上記一般式(3)で説明した通りである。

【 0 0 2 6 】

一般式(3)のポリアミック酸をイミド化する方法及び反応条件は特に限定されず、公知の方法及び反応条件を用いることができる。例えば、加熱イミド化法として250～350で1～6時間の間で加熱してイミド化重合体に転化させる方法や、100で1時間、200で1時間、さらに300で1時間と段階的に加熱する方法が挙げられる。さらに化学的イミド化としてカルボン酸無水物と第三級アミンからなる脱水環化試薬を使用することもできる。脱水環化試薬としては無水酢酸 - ピリジンや、無水酢酸 - トリエチルアミン、そして無水トリフルオロ酢酸等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 7 】

本発明のポリアミック酸は、高屈折率であり、これをイミド化して得られる本発明のイミド化重合体も、屈折率が高く、透明性及び耐熱性に優れており、高屈折率、透明性及び

50

耐熱性を必要とする物品の製造材料として有用である。

【実施例】

【0028】

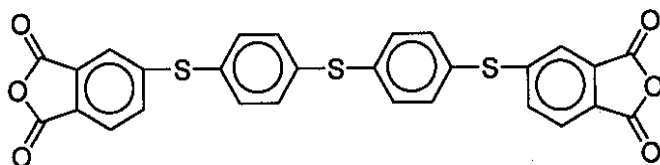
以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0029】

製造例 1

4, 4' - [p - チオビス (フェニレン - スルファニル)] ジフタル酸無水物

【化 18】



10

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、4, 4' - チオビスベンゼンチオール (5.00 g、0.02 mol) と 4 - プロモフタル酸無水物 (10.00 g、0.044 mol)、無水炭酸カリウム (6.08 g、0.044 mol)、そして N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) (100 mL) を加え、120 で 12 時間反応させた。反応液を室温に戻し、白色の固体を濾取し、160 で 24 時間減圧乾燥した。得られた白色の固体に蒸留水 (100 mL) と濃塩酸 (100 mL) を加え、3 時間の間、加熱攪拌した。得られた白色の固体を濾取し、180 ~ 190 で 3 時間加熱し黄色の固体を得た。

20

【0030】

収量：7.8 g

収率：71.9 %

融点：175.2 (DSC)

FT - IR (KBr、 cm^{-1}) : 1847.5、1778.0、1604.4、1473.3、1326.8、1257.4、902.5、817.7、732.0

^1H - NMR (300 MHz、DMSO - d_6 、ppm) : 7.45 - 7.49 (d、4 H)、7.52 - 7.55 (d、4 H)、7.56 (s、2 H)、7.60 - 7.63 (d、2 H)、7.83 - 7.85 (d、2 H)

30

元素分析：計算値 $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_3$: C、61.98 % ; H、2.60 %

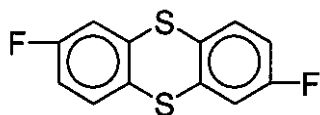
測定値 C、62.23 % ; H、2.97 %

【0031】

製造例 2

2, 7 - ジフルオロチアンスレン

【化 19】



40

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、p - フルオロチオフェノール (9.613 g、75 mmol) に発煙硫酸 10 ~ 50 mL を加え、40 ~ 80 で 12 ~ 24 時間反応させた。反応液を冷水に注ぎ、析出物を濾取し水洗した。得られた黄色の個体はエタノールを用いて再結晶し精製した。

融点：156.2 (DSC)

FT - IR (KBr、 cm^{-1}) : 1592.9、1454.1、1253.5、1207.2、894.8、856.2、802.2

^1H - NMR (300 MHz、DMSO - d_6 、ppm) : 6.96 - 7.03 (m、2 H)、7.22 - 7.25 (m、2 H)、7.41 - 7.45 (m、2 H)

50

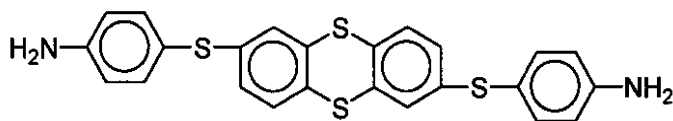
【 0 0 3 2 】

< チアンスレン骨格を有するジアミンの合成 >

実施例 1

2, 7 - ビス (4 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレンの合成

【 化 2 0 】



攪拌機、還流冷却器、Dean - Starkトラップ及び窒素導入管を備えた反応容器に、p - アミノチオフェノール (9 . 3 8 9 g、7 5 m m o l) と無水炭酸カリウム (5 . 3 9 g、3 9 m m o l)、そしてN - メチル - 2 - ピロリドン (3 0 m L、以下、N M P) とトルエン (5 0 m L) を加え、1 4 0 ~ 1 4 5 で4時間反応させた。Dean - Starkトラップで水を除去し、トルエンも減圧留去した。反応液を1 2 0 まで冷却し、製造例 2 で製造した 2, 7 - ジフルオロチアンスレン (7 . 5 6 9 g、3 0 m m o l) とN M P (1 5 m L) を加えた。その後、反応液を1 7 0 で1 2 時間反応させた。反応液を室温まで戻し、反応液を冷水 (5 0 0 m L) に注ぎ、黄色の析出物を濾取し水洗した。得られた黄色の固体はエタノールを用いて再結晶し精製した。得られた化合物の I R チャート、¹ H - N M R 及び ¹ ³ C - N M R チャートをそれぞれ図 1 ~ 図 3 に示す。

10

【 0 0 3 3 】

20

収量 : 1 0 . 3 4 g

収率 : 7 4 . 5 %

融点 : 1 8 5 . 2 (D S C)

F T - I R (K B r、c m ⁻¹) : 3 4 2 8 . 8、3 3 3 2 . 4、2 3 6 0 . 4、1 6 1 9 . 9、1 5 9 2 . 9、1 5 6 5 . 9、1 4 9 2 . 6、1 4 4 2 . 5、1 3 6 1 . 5、1 2 9 2 . 1、1 1 7 6 . 4、1 1 0 3 . 1、8 1 7 . 7

¹ H - N M R (3 0 0 M H z、D M S O - d ₆、p p m) : 5 . 4 9 (s、4 H)、6 . 6 1 - 6 . 6 4 (d、4 H)、6 . 9 4 - 6 . 9 8 (d、4 H)、7 . 0 6 (s、2 H)、7 . 1 4 - 7 . 1 7 (d、4 H)、7 . 3 6 - 7 . 3 8 (d、2 H)

¹ ³ C - N M R (3 0 0 M H z、D M S O - d ₆、p p m) : 1 5 1 . 2、1 4 2 . 2、1 3 7 . 5、1 3 6 . 7、1 3 1 . 0、1 2 9 . 9、1 2 6 . 2、1 2 5 . 9、1 1 5 . 8、1 1 4 . 3

30

元素分析 : 計算値 C ₂₄ H ₁₈ N ₂ S ₄ : C、6 2 . 3 1 % ; H、3 . 9 2 % ; N、6 . 0 5 %

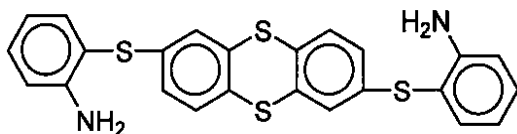
測定値 C、6 2 . 2 2 % ; H、3 . 9 6 % ; N、6 . 0 1 %

【 0 0 3 4 】

実施例 2

2, 7 - ビス (2 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレンの合成

【 化 2 1 】



40

実施例 1 で用いた p - アミノチオフェノールの代わりに、o - アミノチオフェノールを用いた他は、実施例 1 と同様の方法で合成を行い、2, 7 - ビス (2 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレンを得た。

収量 : 4 . 4 7 g

収率 : 3 2 . 2 %

F T - I R (K B r、c m ⁻¹) : 3 4 2 9 . 1、3 3 3 2 . 7、2 3 6 0 . 5、1 6 2 0 . 0、1 5 9 3 . 1、1 5 6 6 . 2、1 4 9 2 . 7、1 4 4 2 . 3、1 3 6 1 . 3、1

50

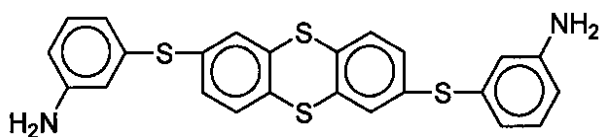
2 9 1 . 1、1 1 7 7 . 0、1 1 0 3 . 3、7 5 2 . 2

【0035】

実施例 3

2, 7 - ビス (3 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレンの合成

【化 2 2】



実施例 1 で用いた p - アミノチオフェノールの代わりに、m - アミノチオフェノールを用いた他は、実施例 1 と同様の方法で合成を行い、2, 7 - ビス (3 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレンを得た。

収量 : 7 . 8 7 g

収率 : 5 6 . 7 %

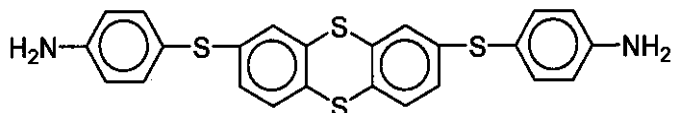
FT - IR (KBr、 cm^{-1}) : 3 4 3 0 . 2、3 3 3 2 . 4、2 3 6 0 . 4、1 6 1 9 . 8、1 5 9 3 . 3、1 5 6 7 . 2、1 4 9 3 . 0、1 4 4 2 . 4、1 3 6 2 . 0、1 2 9 1 . 7、1 1 7 7 . 4、1 1 0 4 . 1、8 1 0 . 5

【0036】

実施例 4

3, 6 - ビス (4 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレンの合成

【化 2 3】



実施例 1 で用いた 2, 7 - ジフルオロチアンスレンの代わりに、3, 6 - ジフルオロチアンスレンを用いた他は、実施例 1 と同様の方法で合成を行い、2, 7 - ビス (3 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレンを得た。

収量 : 8 . 4 8 g

収率 : 6 1 . 1 %

FT - IR (KBr、 cm^{-1}) : 3 4 3 0 . 1、3 3 3 2 . 3、2 3 6 1 . 3、1 6 1 9 . 9、1 5 9 3 . 3、1 5 6 7 . 2、1 5 2 0 . 0、1 4 6 0 . 4、1 3 6 1 . 0、1 2 9 2 . 6、1 1 7 6 . 3、1 1 0 3 . 1、8 1 7 . 6

【0037】

< ポリアミック酸の製造 >

実施例 5

窒素導入管を備えた反応容器に、2, 7 - ビス (4 - アミノフェニレンスルファニル) チアンスレン (1 8 . 5 1 g、4 0 mmol) (以下、APTT という) に N - メチル - 2 - ピロリドン (8 0 g) (以下、NMP という) を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (7 . 8 4 g、4 0 mmol) (以下、CBDA という) と NMP (2 5 g) を添加し、室温で 2 4 時間攪拌して、ポリアミック酸の NMP 溶液 A を得た。得られたポリアミック酸の IR チャートを図 4 に示す。

【0038】

実施例 6 ~ 1 0

実施例 5 で用いた CBDA の代わりに、下記表 1 に示す酸無水物を用いた他は、実施例 5 と同様の方法で重合を行い、各ポリアミック酸の NMP 溶液を得た。

【0039】

比較例 1

窒素導入管を備えた反応容器に、ビス (p - アミノフェニル) エーテル (8 . 0 1 g、

10

20

30

40

50

40 mmol) (以下、ODAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80 g)(NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、CBDA(7.84 g、40 mmol)とNMP(25 g)を添加し、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。

【0040】

<膜の作成>

3インチ径3mm厚の溶融石英基板上に実施例及び比較例で製造したポリアミック酸のNMP溶液をディスペンスし、厚さが約8~12 μmになるようにスピコート塗布し、窒素雰囲気下280℃で1.5時間加熱し、膜を得た。

得られた実施例5の膜中のイミド化重合体のIRチャートを図5に示す。また、実施例7~10の膜中のイミド化重合体(PI-7~PI-10)のIRチャートを図6に示す。

【0041】

<膜の特性評価>

上記で得られた膜について下記特性を評価した。結果を表1に示す。

【0042】

(1) 屈折率

Mettricon社のPC-2000型プリズムカブラーを使用して、上記で得られた膜の、波長633 nmにおける屈折率を測定した。

【0043】

(2) 透過率

日立製作所社製のU-3500型自記分光光度計を使用して、上記で得られた膜の膜厚1 μm当たりの波長400 nm及び450 nmにおける透過率(%)を測定した。

【0044】

(3) 耐熱性

セイコーインスツル社製のDSC6300(昇温速度10℃/分、窒素気流下)を使用して、上記で得られた膜の5%重量減少温度を測定した。5%重量減少温度が400℃以上の場合を耐熱性合格(○)と評価した。

【0045】

【表1】

	ジアミン	酸無水物	屈折率 @633nm	透過率(%) / 膜厚1 μm		耐熱性
				@400nm	@450nm	
実施例5	APTT	CBDA	1.723	>95	>95	○
実施例6	APTT	CHDA	1.721	>95	>95	○
実施例7	APTT	sBPDA	1.755	21	77	○
実施例8	APTT	aBPDA	1.741	17	84	○
実施例9	APTT	ODPA	1.737	55	>95	○
実施例10	APTT	3SDEA	1.789	14	84	○
比較例1	ODA	CBDA	1.632	>95	>95	○

【0046】

表1中の略号は下記のものを表す。

APTT: 2,7-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)チアンスレン; 実施例1で製造

ODA: ビス(p-アミノフェニル)エーテル

3SDEA: 4,4'-[p-チオビス(フェニレン-スルファニル)]ジフタル酸無水物; 製造例1で製造

CBDA: 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

CHDA : 1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物
 sBPDA : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
 aBPDA : 2, 3', 3, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
 ODPA : 4, 4' - オキシジフタル酸二無水物

【0047】

表1の結果から、一般式(1)で示されるジアミン化合物を原料とするポリアミック酸及びイミド化重合体は、屈折率が高く、透明性に優れ、さらに耐熱性にも優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明のジアミン化合物は、屈折率が高く、透明性及び耐熱性に優れたイミド化重合体を製造する原料として有用である。

本発明のポリアミック酸及びイミド化重合体は、高屈折率と、優れた透明性及び耐熱性が同時に要求される光学用部材の製造材料として好適である。具体的には、光学用部材の例として、高反射材料及び反射防止膜の高屈折率材のコーティング材料や、光導波路、各種レンズ、イメージセンサ用感度向上材料が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】実施例1で得られたジアミン化合物のIRチャートである。

【図2】実施例1で得られたジアミン化合物の¹H-NMRチャートである。

【図3】実施例1で得られたジアミン化合物の¹³C-NMRチャートである。

【図4】実施例5で得られたポリアミック酸のIRチャートである。

【図5】実施例5で得られたイミド化重合体のIRデータである。

【図6】実施例6で得られたポリアミック酸のIRチャートである。

【図7】実施例6で得られたイミド化重合体のIRデータである。

【図8】実施例7で得られたポリアミック酸のIRチャートである。

【図9】実施例8で得られたポリアミック酸のIRチャートである。

【図10】実施例9で得られたポリアミック酸のIRチャートである。

【図11】実施例10で得られたポリアミック酸のIRチャートである。

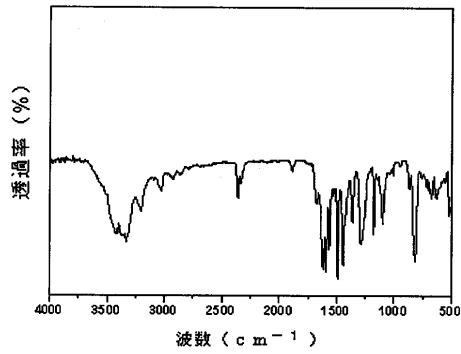
【図12】実施例7～10で得られた各イミド化重合体(PI-7～PI-10)のIRチャートである。

10

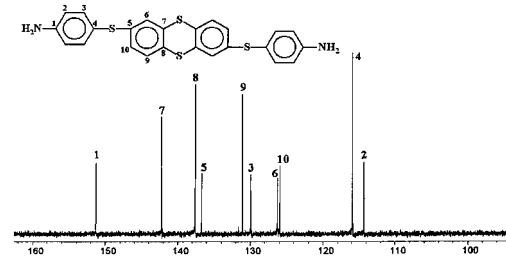
20

30

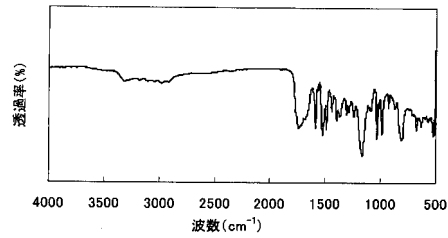
【 図 1 】



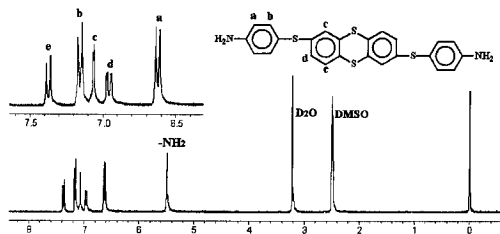
【 図 3 】



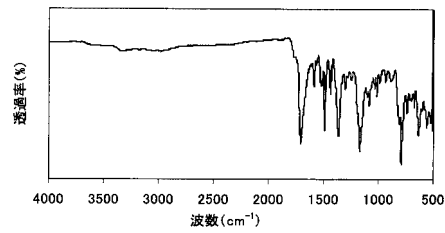
【 図 4 】



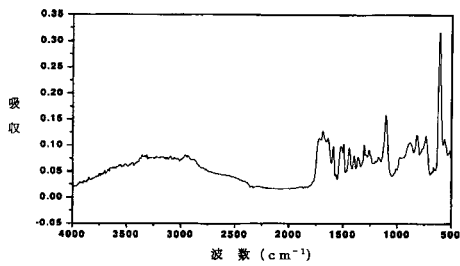
【 図 2 】



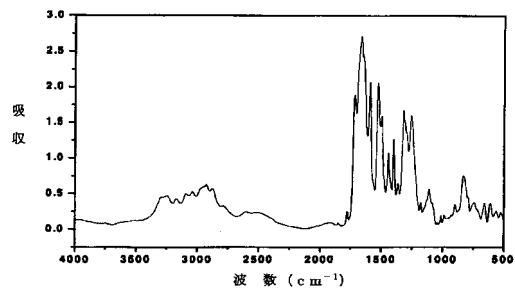
【 図 5 】



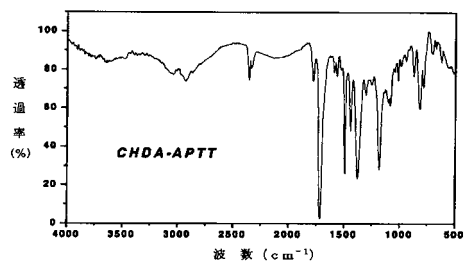
【 図 6 】



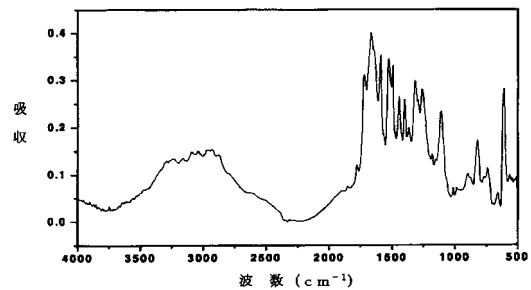
【 図 8 】



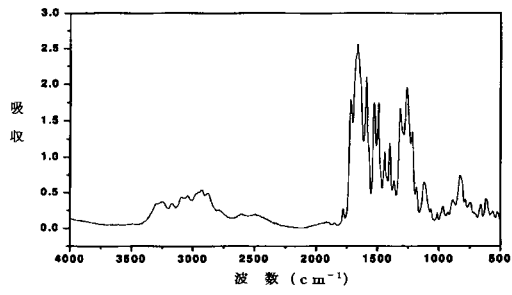
【 図 7 】



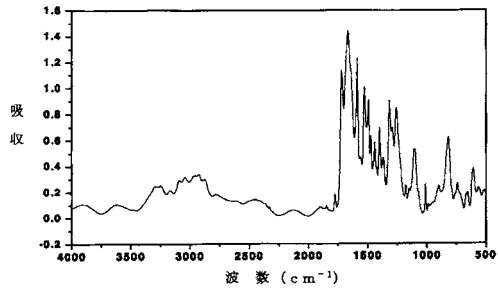
【 図 9 】



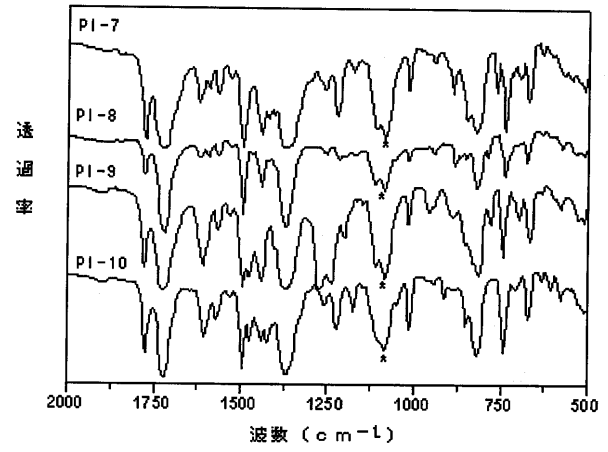
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 D 487/04 (2006.01) C 0 7 D 487/04 1 3 7

- (72)発明者 芝崎 祐二
 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 安藤 慎治
 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 上田 充
 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 菅原 周一
 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
- (72)発明者 栗山 敬祐
 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
- (72)発明者 江利山 祐一
 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
- (72)発明者 高瀬 英明
 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内

F ターム(参考) 4C023 PA08

4C050 AA01 AA04 BB02 BB03 CC02 CC03 EE02 FF01 GG03 HH03
 4C071 AA01 AA04 BB01 CC12 EE03 EE04 FF13 FF14 HH08 LL03
 4J043 PA02 PA19 QB31 RA06 RA35 SA06 SA47 SA81 SB01 TA14
 TA22 TB01 UA012 UA022 UA032 UA112 UA122 UA132 UB012 UB152
 UB282 UB402 ZA22 ZA51 ZB11 ZB51