

(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2009-67745

(P2009-67745A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C O 7 D 333/76 (2006.01) C O 7 D 333/76 C S P 4 J O 4 3
 C O 8 G 73/10 (2006.01) C O 8 G 73/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-239505 (P2007-239505)
 (22) 出願日 平成19年9月14日 (2007.9.14)

特許法第30条第1項適用申請有り 高分子討論会予稿集、56巻2号

(71) 出願人 000004178
 J S R株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (71) 出願人 304021417
 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

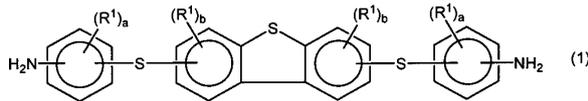
最終頁に続く

(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】

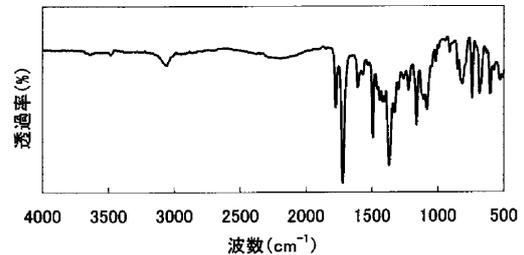
【課題】 より高屈折率で、透明性及び耐熱性に優れたイミド化重合体を製造するための新規なジアミン化合物、それを用いて製造されたポリアミック酸及びイミド化重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるジアミン化合物。



[式(1)中、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2

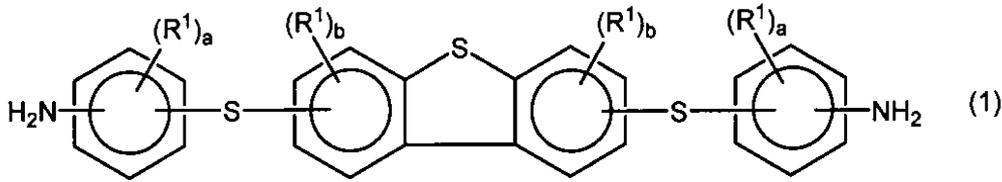


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示されるジアミン化合物。

【化 1】



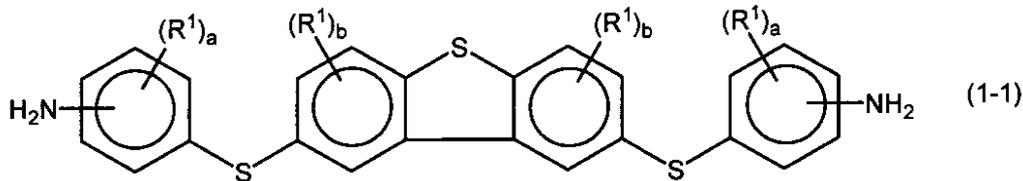
10

[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)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】



20

[式(1-1)中、 R^1 、 a 及び b は請求項1で定義した通りである。]

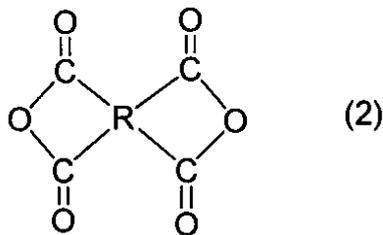
【請求項 3】

請求項1又は2に記載のジアミン化合物と、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】



30

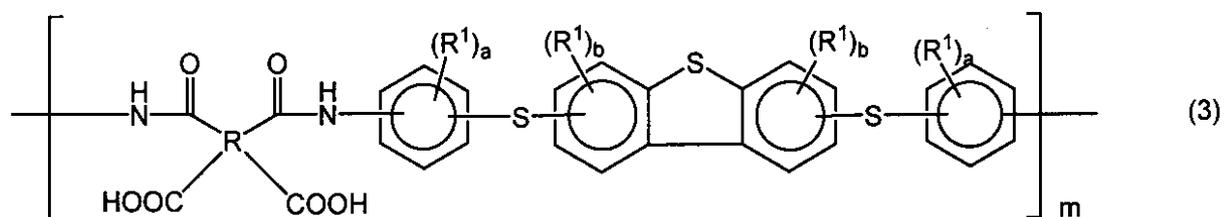
[式(2)中、 R は、4価の脂肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示す。]

【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。

40

【化 4】



[式(3)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の整数を示し、 R は4価の脂

50

肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示し、mは1～100000の数を示す。
]

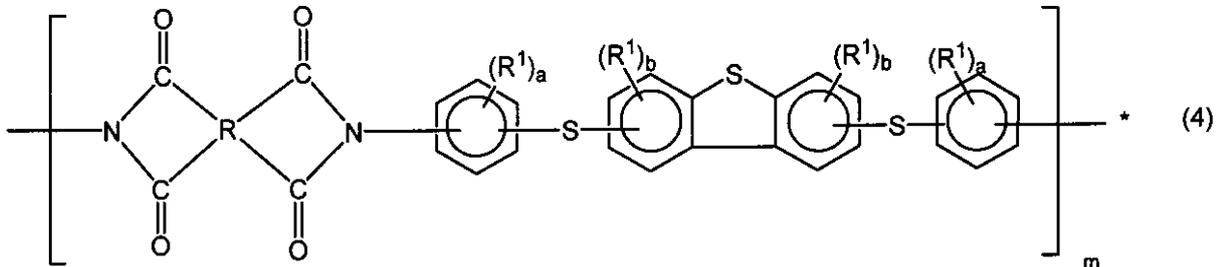
【請求項6】

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】



10

[式(4)中、R¹、a、b、R及びmは請求項5で定義した通りである。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

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。

【0003】

30

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】

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。

40

【0006】

【特許文献1】特開2004-131684号公報

【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

50

【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】

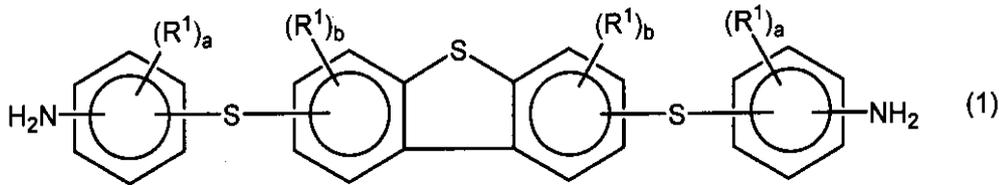
【0008】

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。

10

1. 下記一般式(1)で示されるジアミン化合物。

【化6】

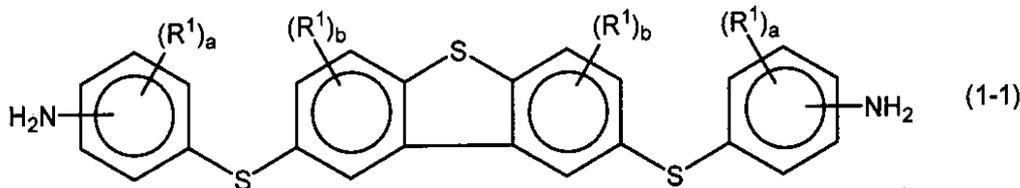


[式(1)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基を示し、 a はそれぞれ独立して0~4の整数を示し、 b はそれぞれ独立して0~3の整数を示す。]

20

2. 下記式(1-1)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】



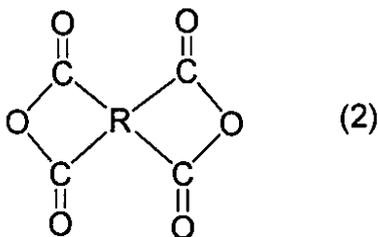
30

[式(1-1)中、 R^1 、 a 及び b は上記1で定義した通りである。]

3. 上記1又は2に記載のジアミン化合物と、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。

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】

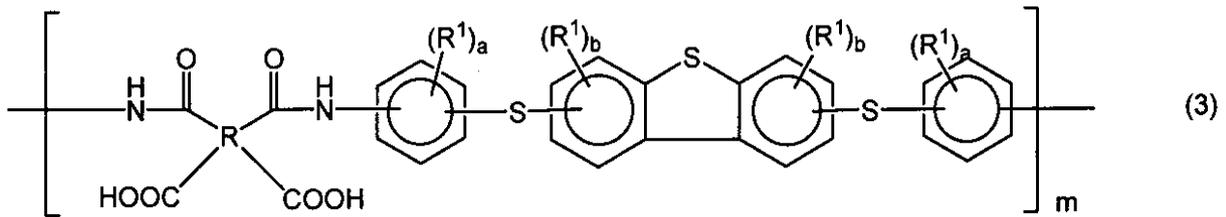


40

[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。]

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】

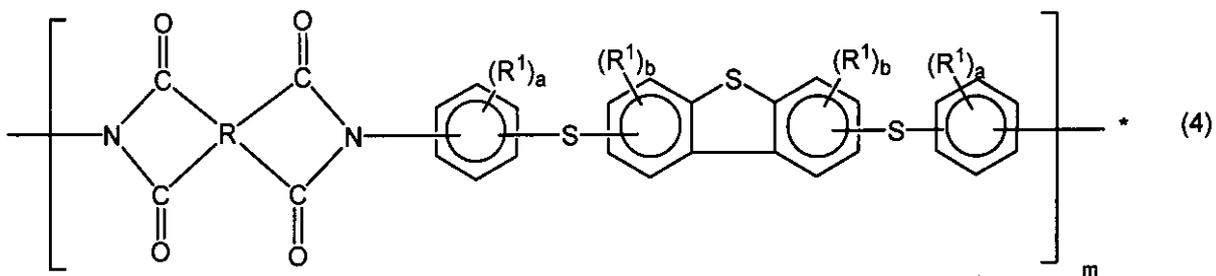


【式(3)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基を示し、 a はそれぞれ独立して0~4の整数を示し、 b はそれぞれ独立して0~3の整数を示し、 R は4価の脂肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示し、 m は1~100000の数を示す。】

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 10】



【式(4)中、 R^1 、 a 、 b 、 R 及び m は上記5で定義した通りである。】

【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、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。

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を得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

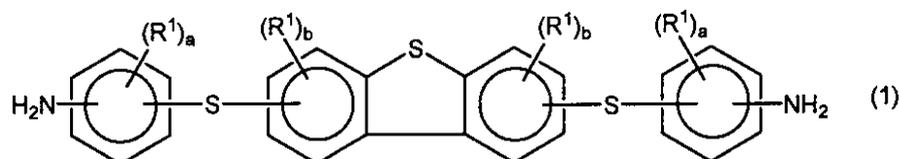
以下、本発明の新規なジアミン化合物、それを用いて製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体について具体的に説明する。

【0011】

I. ジアミン化合物

本発明のジアミン化合物は、ジフェニルチオフェン(ジベンゾチオフェンともいう)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。ジフェニルチオフェ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。

【化 11】



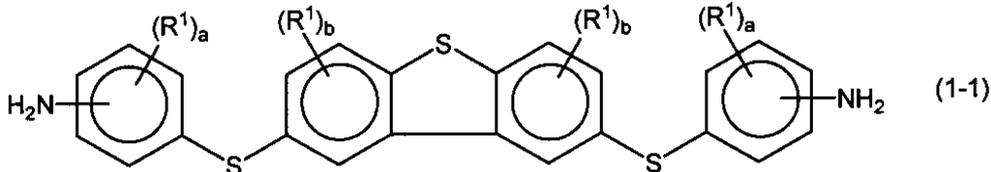
【0012】

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 及び b は基 R^1 の置換数を示し、 a は0~4の整数であり、 b は0~3の整数である。 a 及び b は0であることが好ましい。

【0013】

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、ジフェニルチオフェン環の2位及び8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2,8-ビス(アミノ置換フェニレンスルファニル)ジフェニルチオフェン誘導体であることが好ましい。

【化12】



10

【0014】

また、得られるイミド化重合体のパッキング性が向上することから、スルフィド結合に対してアミノ基が p -位又は m -位に置換している、2,8-ビス(4-アミノフェニレンスルファニル)ジフェニルチオフェン誘導体又は2,8-ビス(3-アミノフェニレンスルファニル)ジフェニルチオフェン誘導体が好ましく、2,8-ビス(4-アミノフェニレンスルファニル)ジフェニルチオフェン誘導体が特に好ましい。

20

【0015】

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：ジフェニルチオフェン骨格の製造

ジフェニルチオフェ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、Science of Synthesis, Vol.10 (2000) p.158に記載の方法でジフェニルチオフェン誘導体を得ることができる。

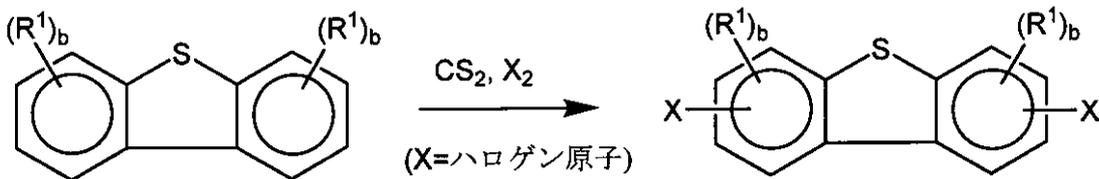
【0016】

工程2：ジハロゲン置換ジフェニルチオフェン誘導体の製造

ジハロゲン置換ジフェニルチオフェン誘導体の製造方法も公知であり、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、工程1で製造したジフェニルチオフェン誘導体を、二硫化炭素等の高揮発性溶媒中で、室温~60の温度でハロゲン化して、ジハロゲン置換ジフェニルチオフェン誘導体を得る。

30

【化13】



ジフェニルチオフェン誘導体

ジハロゲン置換ジフェニルチオフェン誘導体

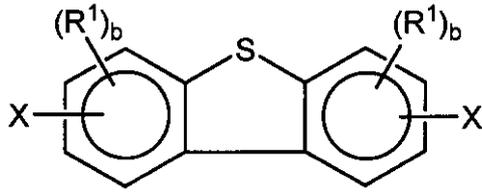
40

【0017】

工程3：ジアミン化合物の製造

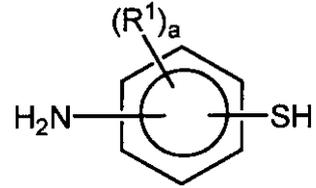
非プロトン性極性溶剤中、無水炭酸カリウムとアミノ置換チオフェノール誘導体とを室温~200の温度で反応させ、アミノ置換チオフェノール誘導体のカリウム塩を合成する。そこに、上記工程2で製造したジハロゲン置換ジフェニルチオフェン誘導体を添加することにより、一般式(1)で示されるジアミン化合物を製造することができる。

【化14】

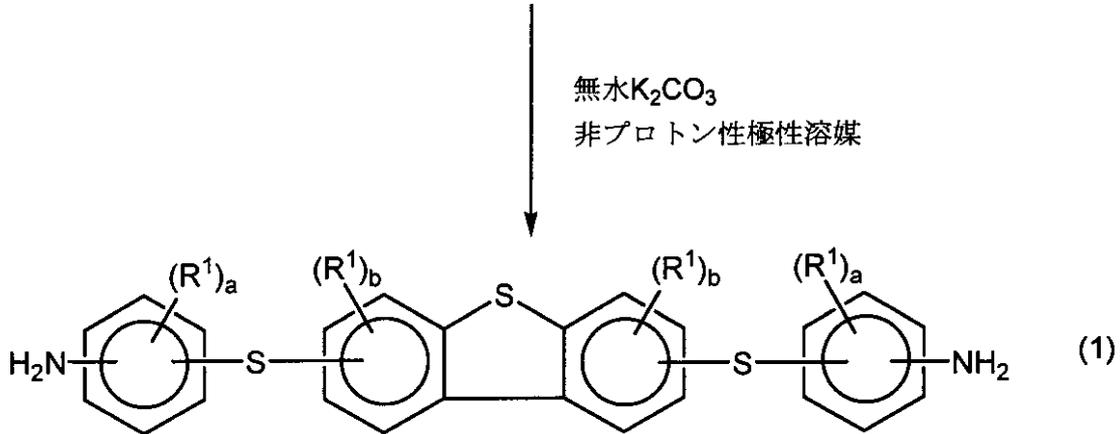


ジハロゲン置換ジフェニルチオフェン誘導体

+



アミノ置換チオフェノール誘導体



10

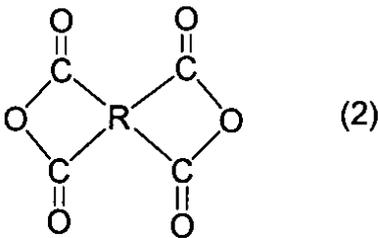
20

【0018】

II. 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)

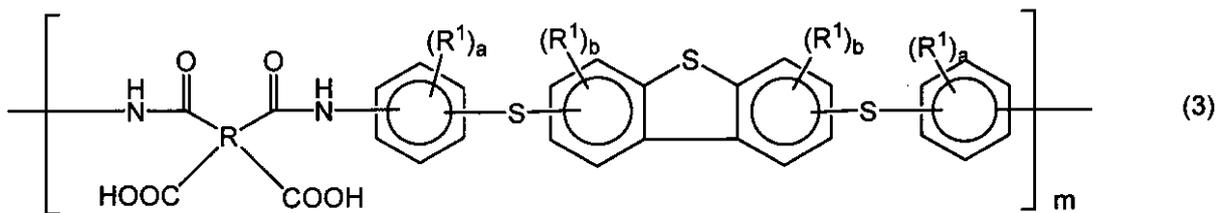
【化15】



30

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。

【化16】



40

【0019】

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。

上記一般式(3)中のmは、1~100000の数を示し、10~100000であることが好ましい。

R¹、a及びb、並びにスルフィド結合及びアミノ基の置換位置については前述した通りである。

50

【0020】

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。

【0021】

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-シクロヘキサント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、1,2,3,4-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-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

10

20

【0022】

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'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテ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テ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テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテ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'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテ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。

30

40

【0023】

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

50

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。

【0024】

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' - ジアミノピフェニル、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' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジメトキシピフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、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。

10

20

30

【0025】

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。

【0026】

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。

【0027】

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。

40

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。

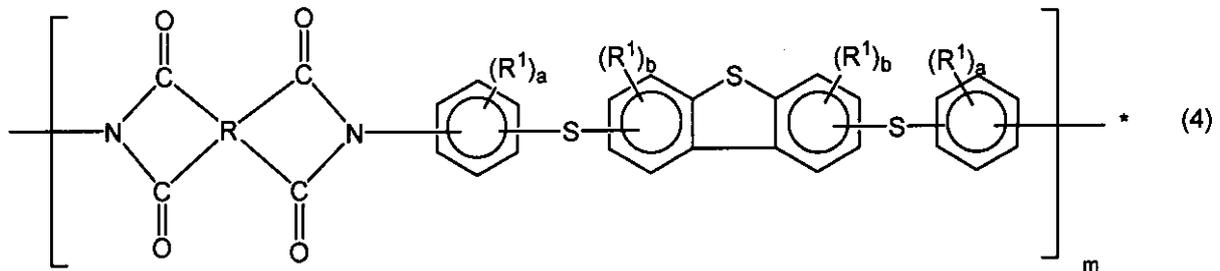
50

【0028】

III. 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。

【化17】



10

式(4)中、 R^1 、 a 、 b 、 R 及び m は、上記一般式(3)で説明した通りである。

【0029】

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。

20

【0030】

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】

【0031】

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。

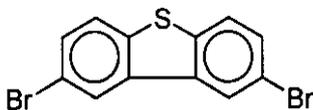
30

【0032】

合成例1

2,8-ジブロモジベンゾチオフェン

【化18】



【0033】

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応容器に、ジベンゾチオフェン(20g、0.109mol)と二硫化炭素(35mL)を加え、反応溶液を氷冷し臭素(22mL、0.212mol)を滴下した。その後、反応液を室温まで戻し1時間攪拌した。得られた固体を濾取し、エタノールで洗浄した。酢酸エチルで再結晶することにより白色の結晶を得た。

40

収量：20.3g

収率：54.6%

融点：224.4 (DSC)

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、DMSO- d_6 、ppm)：7.66-7.69(d、2H)、7.99-8.02(d、2H)、8.72(s、2H)

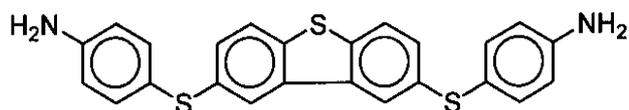
【0034】

50

実施例 1

2, 8 - ビス (4 - アミノフェニレンスルファニル) ジベンゾチオフェン

【化 19】



【0035】

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 (9.39 g、0.075 mol) と無水炭酸カリウム (5.39 g、0.039 mol)、そして1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (30 mL、以下、DMIという) とトルエン (50 mL) を加え、140 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120 まで冷却し、合成例1で合成した2,8-ジプロモジベンゾチオフェン (10.26 g、0.03 mol) とDMI (15 mL) を加えた。その後、反応液を170 で12時間反応させた。反応液を室温まで戻し、反応液を冷水 (300 mL) に注ぎ、淡褐色の析出物を得た。析出物はエタノールで再結晶し、白色の固体を得た。

10

【0036】

収量 : 11.7 g

収率 : 90.6 %

融点 : 208.7 (DSC)

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、DMSO- d_6 、ppm) : 5.43 (s、4 H)、6.63 - 6.66 (d、4 H)、7.19 - 7.22 (m、6 H)、7.83 - 7.89 (m、4 H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz、DMSO- d_6 、ppm) : 149.9、136.6、136.5、136.0、135.0、126.7、123.7、120.0、116.0、115.1

 FTIR (KBr、 cm^{-1}) : 3413.4、3324.7、1619.9、1596.8、1492.6、1457.9、1407.8、1280.5、1176.4、1083.8、1018.2、833.1

 元素分析 : 計算値 : $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3$: C、66.94 % ; H、4.21 % ; N、6.51 %

測定値 : C、66.79 % ; H、4.32 % ; N、6.47 %

20

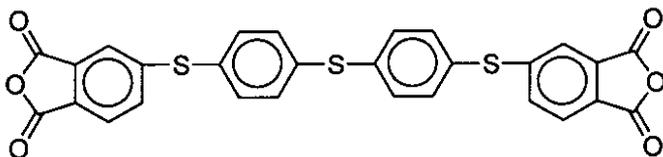
30

【0037】

合成例 2

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 20】



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。

40

50

【0038】

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 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 7.45 - 7.49 (d, 4H)、7.52 - 7.55 (d, 4H)、7.56 (s, 2H)、7.60 - 7.63 (d, 2H)、7.83 - 7.85 (d, 2H)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 %

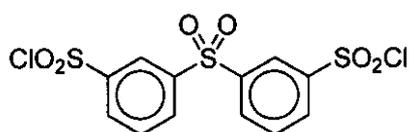
10

【0039】

合成例 3

ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルクロライド

【化21】



【0040】

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応容器に、ジフェニルスルホン(23.8 g、0.11 mol)とスルホン酸クロライド(58 mL、0.87 mol)を加え、反応溶液を140 で4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、冷却した蒸留水(500 mL)に注ぎ固体を析出させた。析出した固体を濾取・水洗し、80 で24時間減圧乾燥させた。その後、酢酸エチルで再結晶することにより白色の結晶を得た。

収量：32.9 g

収率：72 %

融点：181.0 (DSC)

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.85 - 7.91 (t, 2H)、8.28 - 8.36 (m, 4H)、8.61 - 8.62 (m, 2H)

20

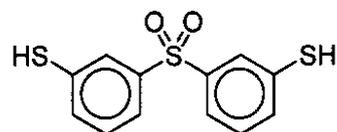
30

【0041】

合成例 4

ジフェニルスルホン-3,3'-ジチオール

【化22】



【0042】

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応容器に、無水塩化スズ(50 g, 0.2 mol)、酢酸(100 mL)、そして塩酸(40 mL)入れ、反応液を90 に加熱した。ここに合成例3で合成したジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルクロライド(4.15 g, 0.01 mol)を加え攪拌した。反応液を90 で3時間攪拌し、室温まで冷却した。その後、反応液を塩酸(20 mL)を含む蒸留水(200 mL)に注いだ。析出した固体を濾取した。濾取物は水洗し80 で24時間減圧乾燥した。

収量：2.57 g

収率：91.0 %

融点：107.5 (DSC)

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 3.64 (s, 2H)、7.34 - 7.46 (m, 4H)、7.67 - 7.70 (d, 2H)、7.81 - 7.82 (m,

40

50

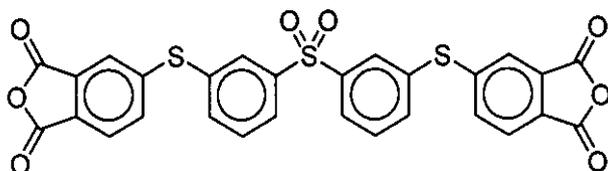
2 H)

【0043】

合成例 5

4, 4' - [m - スルホニルビス(フェニレンスルファニル)]ジフタル酸無水物

【化23】



10

【0044】

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応容器に、合成例4で合成したジフェニル
スルホン - 3, 3' - ジチオール(2.82 g、0.01 mol)、4 - プロモフタル酸
無水物(5.00 g、0.022 mol)、無水炭酸カリウム(3.04 g、0.022
mol)、そしてN, N - ジメチルホルムアミド(以下、DMFという)(50 mL)を
入れ、反応溶液を120 で12時間加熱還流した。室温まで冷却後に生成した白色固体
を濾取し、160 で24時間減圧乾燥した。得られた白色固体に濃塩酸(50 mL)を
加え加熱し、室温まで冷却後に濾取・水洗した。その後、水を減圧留去し、さらに160
~ 180 で3時間減圧乾燥させ淡黄色の固体を得た。

20

【0045】

収量：4.20 g

収率：73.1%

融点：193.3 (DSC)

¹H - NMR(300 MHz、CDCl₃、ppm)：7.57 - 7.59(d、2H)
、7.62 - 7.67(m、4H)、7.73 - 7.78(d、2H)、7.86 - 7.
90(d、2H)、8.10 - 8.12(m、2H)

¹³C - NMR(75 MHz、CDCl₃、ppm)：162.3、162.1、148
.6、143.2、138.9、134.7、133.3、132.7、132.6、1
31.7、128.9、126.3、123.7

FTIR(KBr、cm⁻¹)：1851.3、1774.2、1604.5、1461
.8、1423.2、1326.8、1295.9、1257.4、1160.9、90
2.5732.8、686.5、605.5

30

元素分析：計算値：C₂₈H₁₄N₂O₈S₃：C、58.53%；H、2.46%

測定値：C、58.19%；H、2.73%

【0046】

<ポリアミック酸の製造>

実施例 2

窒素導入管を備えた反応容器に、実施例1で合成した2, 8 - ビス(4 - アミノフェニ
レンスルファニル)ジベンゾチオフェン(17.30 g、40 mmol)(以下、APD
BTという)にN - メチル - 2 - ピロリドン(80 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、合成例3で合成した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(以下、3SDEAという)(21.7
0 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。

40

【0047】

実施例 3 ~ 6

実施例2で用いた3SDEA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2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。

【0048】

比較例 1

50

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(以下、ODAという)(8.01g、40mmol)にNMP(80g)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(以下、CBDAという)(7.84g、40mmol)とNMP(25g)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。

【0049】

実施例5で得られたポリアミック酸のIRチャートを図1に示す。

【0050】

<イミド化重合体膜の作成>

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8~12μm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、イミド化重合体の膜を得た。

得られた実施例5のイミド化重合体のIRチャートを図2に示す。

【0051】

<イミド化重合体膜の特性評価>

上記で得られたイミド化重合体膜について下記特性を評価した。結果を表1に示す。

【0052】

(1)屈折率

MetriCon社のPC-2000型プリズムカプラーを使用して、上記で得られたイミド化重合体膜の、波長633nmにおける屈折率を測定した。

【0053】

(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、上記で得られたイミド化重合体膜の膜厚10μm当たりの波長400nm及び450nmにおける透過率(%)を測定した。

【0054】

(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、上記で得られたイミド化重合体膜の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。

【0055】

【表1】

	ジアミン	酸無水物	ポリアミック酸含有量(重量%)	屈折率@633nm	透過率(%) / 膜厚10μm		耐熱性
					@450nm		
実施例2	APDBT	3SDEA	20.0	1.758	77		○
実施例3	APDBT	sBPDA	20.0	1.751	45		○
実施例4	APDBT	ODPA	20.0	1.735	93		○
実施例5	APDBT	DPSDA	20.0	1.741	89		○
実施例6	APDBT	CBDA	20.0	1.702	95		○
比較例1	ODA	CBDA	20.0	1.632	93		○

【0056】

表1中の略号は下記のものを表す。

APDBT: 2,8-ビス(4-アミノフェニレンスルファニル)ジベンゾチオフェン(実施例1)

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(合成例2)

s B P D A : 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

O D P A : 4 , 4 ' - オキシジフタル酸二無水物

D P S D A : 4 , 4 ' - [m - スルホニルビス (フェニレンスルファニル)] ジフタル酸
無水物 (合成例 5)

C B D A : 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

【 0 0 5 7 】

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 1 . 7 0 2 ~ 1 . 7 5 8 と高く、耐熱性に優れているこ
とがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 0 5 8 】

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 】

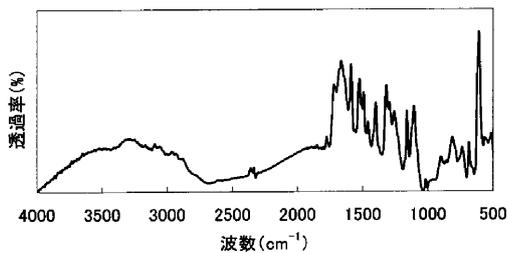
【 0 0 5 9 】

【 図 1 】 実施例 5 で得られたポリアミック酸の I R チャートである。

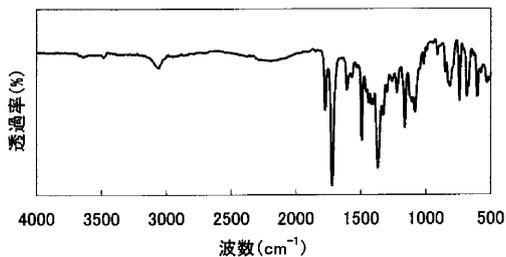
20

【 図 2 】 実施例 5 で得られたイミド化重合体の I R データである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (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

F ターム(参考) 4J043 PA02 PA19 QB15 QB26 QB31 RA35 SA06 SA42 SA52 SA54
SA72 SB01 SB02 TA22 TB01 UA022 UA031 UA032 UA041 UA042
UA062 UA082 UA121 UA122 UA131 UA132 UA141 UA151 UA152 UA221
UA222 UA231 UA261 UA262 UA632 UA662 UA672 UA711 UA761 UA771
UB011 UB061 UB122 UB132 UB152 UB281 UB301 UB302 UB382 UB401
UB402 VA011 VA021 VA032 VA041 VA051 VA062 VA081 YA06 ZB21