

(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2009-67939

(P2009-67939A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.
C08G 73/10 (2006.01)F1
C08G 73/10テーマコード (参考)
4J043

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-239506 (P2007-239506)
(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 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
(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
(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

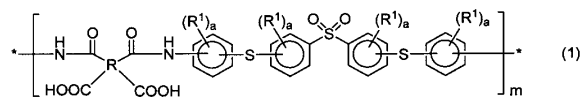
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミック酸及びイミド化重合体

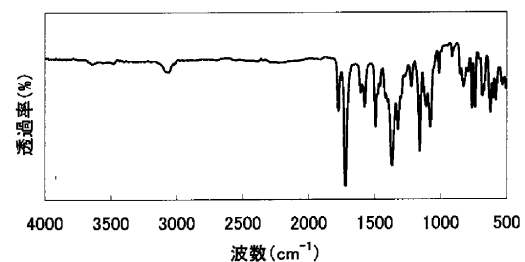
(57) 【要約】

【課題】 屈折率が高く、透明性に優れ、さらに耐熱性にも優れた特定の構造を有するイミド化重合体を与えるポリアミック酸を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される構造を有するポリアミック酸。

[式(1)中、Rは4価の有機基を示し、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、mは1～10000の整数を示す。]

【選択図】 図2

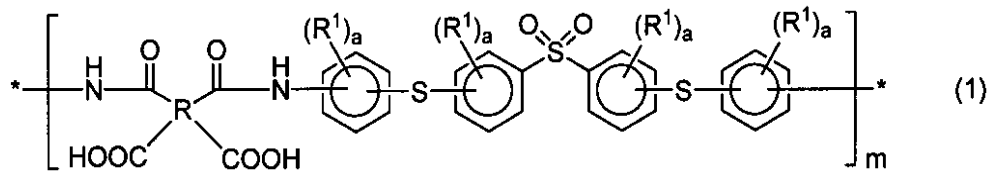


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される構造を有するポリアミック酸。

【化 1】



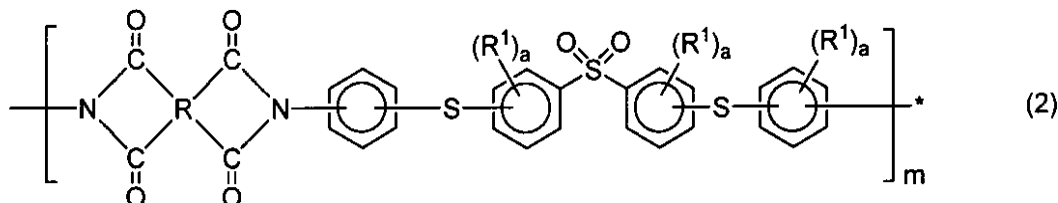
10

[式(1)中、Rは4価の有機基を示し、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、mは1～100000の整数を示す。]

【請求項 2】

下記一般式(2)で示される構造を有するイミド化重合体。

【化 2】



20

[式(2)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、Rは4価の有機基を示し、mは1～100000の整数を示す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミック酸及びイミド化重合体に関する。さらに詳しくは、高屈折率かつ耐熱性に優れたポリアミック酸及びイミド化重合体に関する。

30

【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】

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。

40

【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

50

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

【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

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

二酸無水物に硫黄を導入した例（特許文献１）では、屈折率が１．６７～１．７２であったが可視光（４００～７００ｎｍ）での透明性が不十分であった。液晶配向膜として利用した例（特許文献２）は、ポリイミドの導電性に着目したものであり、屈折率については記載がない。特許文献３に記載の発明は、特定の構造を有する二酸無水物と特定の構造を有するジアミンとを反応させて得られたポリアミック酸を用いている。特許文献３記載の発明で用いているジアミンは、ベンゼン環の間が主としてエーテル基（－Ｏ－）によって結合されており、１つのチオエーテル基（－Ｓ－）を有するものが２種類のみ記載されている。

20

【０００８】

本発明は、屈折率が高く、透明性に優れ、さらに耐熱性にも優れた特定の構造を有するイミド化重合体を与えるポリアミック酸及びイミド化重合体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】

【０００９】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、特定の位置にスルフィド基及びスルホン基を導入した芳香族ジアミンと、脂肪族又は脂環族テトラカルボン酸二無水物、そして硫黄含有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、そして耐熱性に優れたイミド化重合体が見出され、本発明を完成させた。

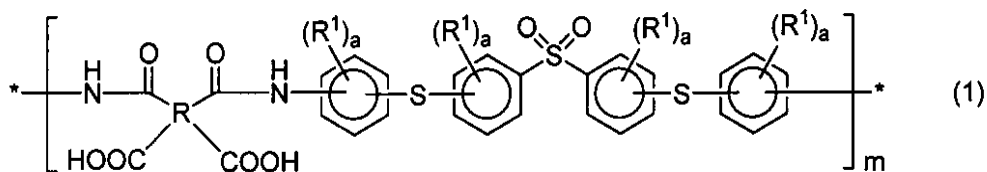
30

【００１０】

即ち、本発明は、下記の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）で示される構造を有するポリアミック酸。

【化３】

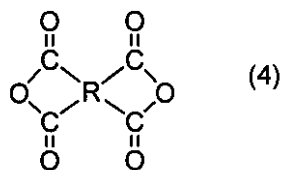
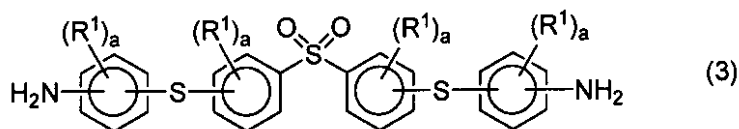


40

〔式（１）中、Rは４価の有機基を示し、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、mは１～１００００の整数を示す。〕

２．下記一般式（２）で示される構造を有するイミド化重合体。

【化 6】



10

上記式 (3) 及び (4) 中、 R^1 、 a 及び R は、一般式 (1) で説明した通りであるため、ここでは省略する。

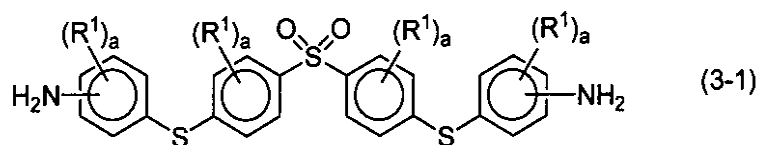
【0015】

(b) 一般式 (3) で示されるジアミン

一般式 (3) で示されるジアミンは公知化合物であり、公知の製造方法によって製造することができる。

一般式 (3) において、2つのスルフィド基がスルホン基に対してそれぞれ p -位に置換している下記一般式 (3-1) で示される構造を有することが好ましい。

【化 7】



20

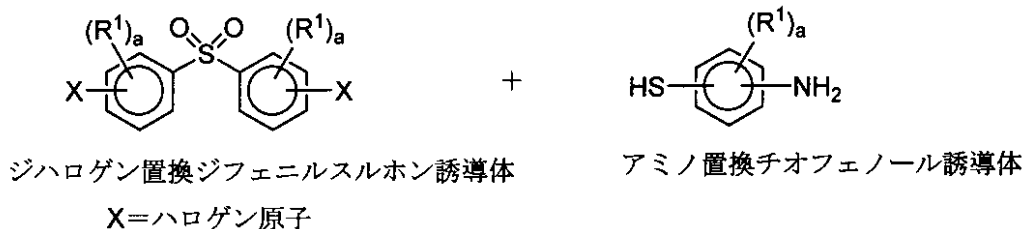
【0016】

一般式 (3) で示されるジアミンは、例えば、下記反応式によって示されるように、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、ジハロゲン置換ジフェニルスルホン誘導体を添加することにより、一般式 (3) で示されるジアミン化合物を製造することができる。

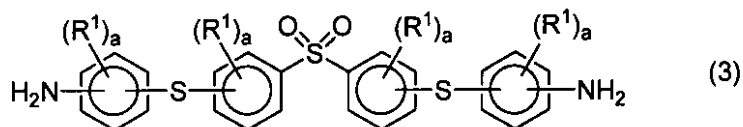
30

【0017】

【化 8】



40



【0018】

50

尚、本発明のポリアミック酸は、上記一般式(3)で示される構造を有するジアミン以外のジアミンを含んでいてもよい。即ち、上記一般式(3)で示されるジアミンの他に、本発明の効果を損なわない範囲内で、硫黄原子を含有しないジアミンを併用することができる。この硫黄原子を含有しないジアミンとしては、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。

10

20

【0019】

また、上記の硫黄原子を含有しないジアミンの他、ジアミノテトラフェニルチオフェ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を併用することもできる。

30

【0020】

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(3)で示されるジアミンの割合は、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。

【0021】

(c)一般式(4)で示されるテトラカルボン酸二無水物

本発明において用いられる酸無水物は上記一般式(4)で表される。式(4)中、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。このような化合物としては、脂肪族、脂環族又は芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられ、脂肪族及び脂環族テトラカルボン酸二無水物が好ましく、得られる重合体が優れた透明性を有することから、脂環族テトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

40

【0022】

脂肪族及び脂環族テトラカルボン酸二無水物の例としては、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]

50

- 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

10

20

30

【0023】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば、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。

【0024】

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。

【0025】

(d) 一般式 (3) で示されるジアミンと一般式 (4) で示されるテトラカルボン酸二無水物の反応

一般に、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

【 0 0 2 6 】

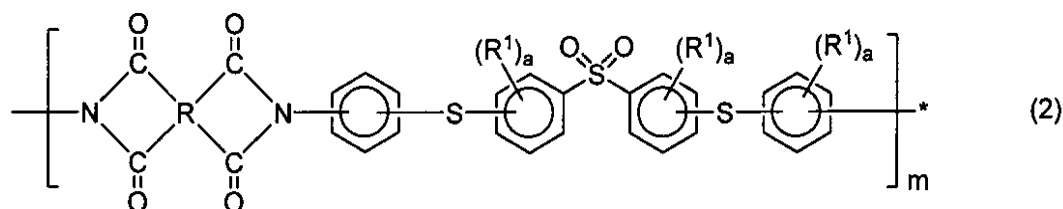
本発明のポリアミック酸は、これをイミド化反応により脱水閉環させることにより、高い屈折率、優れた透明性及び優れた耐熱性を有する重合体（イミド化重合体）を与えるため、これらの特性を必要とする光学用部材の製造用材料として好適である。

【 0 0 2 7 】

II. 一般式（ 2 ）で示されるイミド化重合体

本発明のイミド化重合体は、下記一般式（ 2 ）で示される構造を有する。

【 化 9 】



10

式（ 2 ）中の R^1 、 a 、 R 及び m は、一般式（ 1 ）と同様であるためここでは説明を省略する。

【 0 0 2 8 】

本発明のイミド化重合体は、上記本発明のポリアミック酸を、窒素雰囲気下で 80 ~ 300 の温度で、1 ~ 5 時間加熱することによって、ポリアミック酸がイミド化されて、上記一般式（ 2 ）で示される構造を有するイミド化重合体となる。

20

【 0 0 2 9 】

本発明のイミド化重合体は、波長 633 nm における屈折率が、通常 1.60 以上であり、好ましくは 1.68 以上、より好ましくは 1.70 以上である。

【 0 0 3 0 】

本発明のイミド化重合体は、高い屈折率、優れた透明性及び優れた耐熱性を必要とする光学用部材として好適である。本発明のイミド化重合体を用いた光学用部材としては、例えば、固体撮像素子の集光材料、記録用ディスクの集光材料等が挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 3 1 】

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制限されるものではない。

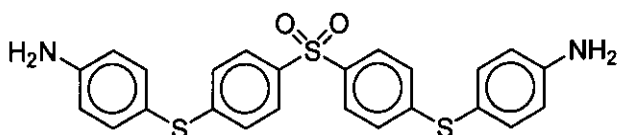
30

【 0 0 3 2 】

合成例 1

4, 4' - ビス（ 4 - アミノフェニレンスルファニル ）ジフェニルスルホン

【 化 1 0 】



40

【 0 0 3 3 】

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（ 15.0 g、0.120 mol ）と無水炭酸カリウム（ 8.40 g、0.060 mol ）、4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン（ 14.4 g、0.050 mol ）を加え、150 で 1 時間、170 で 2 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、脱水エタノール（ 200 mL ）を加え、1 時間加熱還流した。その後、反応液を室温まで戻し、反応液を冷水（ 500 mL ）に注ぎ析出物を得た。析出物はエタノールで再結晶し、白色の固体を得た。

【 0 0 3 4 】

収量： 19.7 g

50

収率：84.8%

融点：218.6 (DSC)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、DMSO- d_6 、ppm)：5.56 (s、4H)、6.63 - 6.66 (d、4H)、7.07 - 7.11 (d、4H)、7.15 - 7.18 (d、4H)、7.68 - 7.71 (d、2H)

FTIR (KBr、 cm^{-1})：3475.1、3378.7、1623.8、1592.9、1573.6、1496.5、1396.2、1315.2、1157.1、1079.9、1006.7、829.2、763.7

元素分析：計算値：C₂₄H₂₀N₂O₂S₃：C、62.04%；H、4.34%；N、6.03%

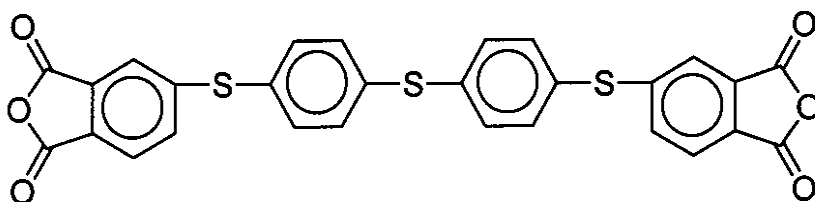
測定値：C、62.28%；H、4.33%；N、5.79%

【0035】

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11】



【0036】

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-ブ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(以下、DMFという)(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。

【0037】

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 C₂₈H₁₄O₆S₃：C、61.98%；H、2.60%

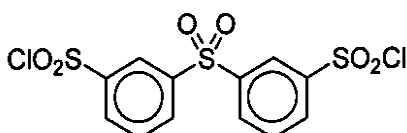
測定値 C、62.23%；H、2.97%

【0038】

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12】



10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

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)

¹H-NMR (300 MHz、CDCl₃、ppm)：7.85 - 7.91 (t、2H)、8.28 - 8.36 (m、4H)、8.61 - 8.62 (m、2H)

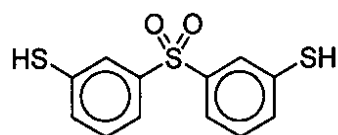
10

【 0 0 4 0 】

合成例 4

ジフェニルスルホン - 3, 3' - ジチオール

【化13】



20

【 0 0 4 1 】

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、0.22 mol）、酢酸（100 mL）、そして塩酸（40 mL）を入れ、反応液を90 に加熱した。ここに合成例1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)

¹H-NMR (300 MHz、CDCl₃、ppm)：3.64 (s、2H)、7.34 - 7.46 (m、4H)、7.67 - 7.70 (d、2H)、7.81 - 7.82 (m、2H)

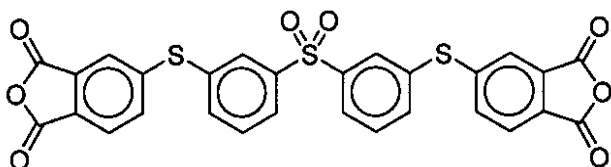
30

【 0 0 4 2 】

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14】



40

【 0 0 4 3 】

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2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

50

～ 180 で3時間減圧乾燥させ淡黄色の固体を得た。

【0044】

収量：4.20 g

収率：73.1%

融点：193.3 (DSC)

^1H -NMR (300 MHz、 CDCl_3 、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)

^{13}C -NMR (75 MHz、 CDCl_3 、ppm)：162.3、162.1、148.6、143.2、138.9、134.7、133.3、132.7、132.6、131.7、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、902.5、732.8、686.5、605.5

元素分析：計算値： $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_3$ ：C、58.53%；H、2.46%

測定値：C、58.19%；H、2.73%

【0045】

< ポリアミック酸の製造 >

実施例 1

窒素導入管を備えた反応容器に、合成例 1 で合成した 4, 4' - ビス (4 - アミノフェニレンスルファニル) ジフェニルスルホン (以下、BADPS という) (17.30 g、40 mmol) に N - メチル - 2 - ピロリドン (以下、NMP という) (80 g) を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、合成例 2 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) (21.70 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。

【0046】

実施例 2 ～ 5

実施例 1 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 1 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。

【0047】

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

【0048】

実施例 4 で得られたポリアミック酸の IR チャートを図 1 に示す。

【0049】

< イミド化重合体膜の作成 >

3 インチ径 3 mm 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 になるようにスピンコート塗布し、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 4 のイミド化重合体の IR チャートを図 2 に示す。

【0050】

< 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。

【0051】

(1) 屈折率

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

【0052】

(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450nmにおける透過率(%)を測定した。

【0053】

(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。

【0054】

【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1	BADPS	3SDEA	20.0	1.733	88	○
実施例2	BADPS	BPDA	20.0	1.720	92	○
実施例3	BADPS	ODPA	20.0	1.703	91	○
実施例4	BADPS	DPSDA	20.0	1.716	95	○
実施例5	BADPS	CBDA	20.0	1.700	91	○
比較例1	ODA	CBDA	20.0	1.632	93	○

【0055】

表1中の略号は下記のものを表す。

BADPS: 4,4'-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)ジフェニルスルホン(合成例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)

BPDA: sBPDA: 3,3',4,4'-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

DPSDA: 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)

CBDA: 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

【0056】

表1の結果から、一般式(1)で示されるポリアミック酸は波長633nmにおける屈折率が1.700~1.733と非常に高く、450nmにおける透過率が高く、耐熱性に優れており、高い屈折率及び優れた耐熱性を必要とする光学用部材の製造材料として有用であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明のポリアミック酸は、高屈折率と高透明性、さらに高耐熱性が要求される光学用部材の製造原料として有用である。

本発明のイミド化重合体は、例えば、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、固体撮像素子や記録用ディスクの感度向上材料として有用である。

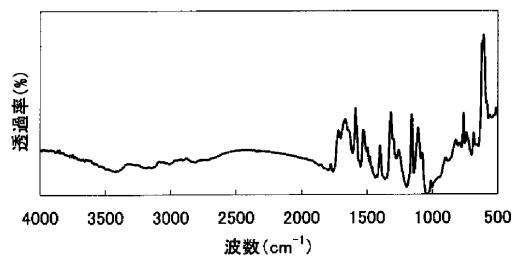
【図面の簡単な説明】

【0058】

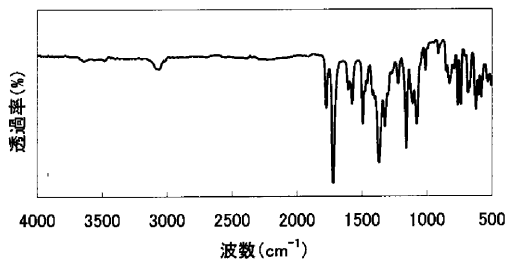
【図1】実施例4で得られたポリアミック酸のFT-IRチャートである。

【図 2】実施例 4 で得られたポリアミック酸をイミド化させて得られたイミド化重合体の F T - I R チャートである。

【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 VA031 VA032 VA041 VA051 VA062 VA081 YA06
ZB21