

(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2009-270009

(P2009-270009A)

(43) 公開日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

F I

C08G 73/10

テーマコード (参考)

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-121615 (P2008-121615)  
 (22) 出願日 平成20年5月7日 (2008.5.7)

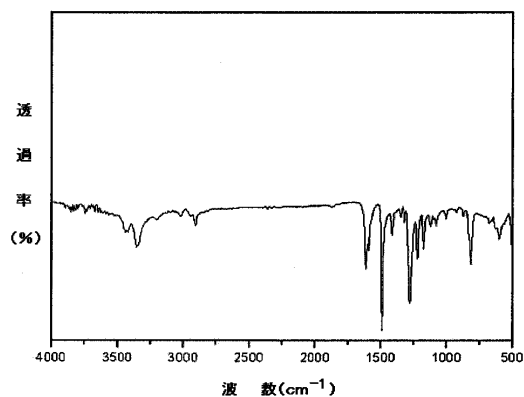
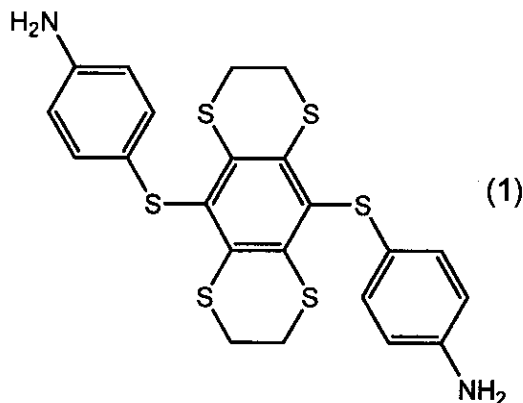
(71) 出願人 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号  
 (71) 出願人 304021417  
 国立大学法人東京工業大学  
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号  
 (74) 代理人 100086759  
 弁理士 渡辺 喜平  
 (74) 代理人 100112977  
 弁理士 田中 有子  
 (74) 代理人 100100608  
 弁理士 森島 なるみ  
 (72) 発明者 上田 充  
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内  
 最終頁に続く

(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】 (修正有)

【課題】 高屈折率で透明性及び耐熱性に優れたイミド化重合体製造用の新規ジアミン化合物、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の提供。

【解決手段】 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。



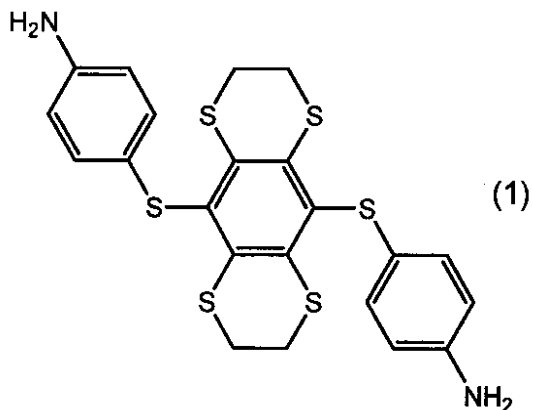
【選択図】 図 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式（１）で示されるジアミン化合物。

## 【化 1】



10

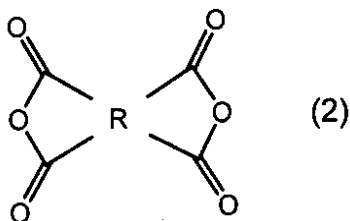
## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の式（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 3】

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 2 に記載のポリアミック酸。

## 【化 2】



20

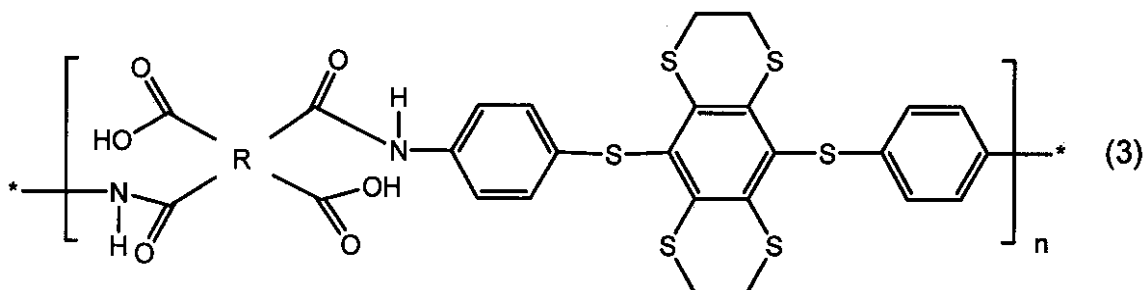
[ 式（２）中、R は、４価の脂肪族基、４価の脂環族基又は４価の芳香族基を示す。 ]

30

## 【請求項 4】

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 3】



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、n は 1 ~ 1 0 0 0 0 0 の数を示す。 ]

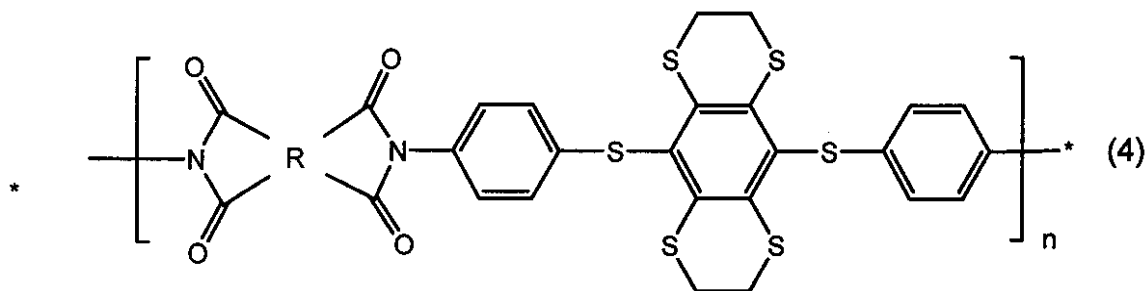
## 【請求項 5】

請求項 3 又は 4 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 6】

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 4】



〔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、nは1～100000の数を示す。〕 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【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。 20

## 【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。 30

## 【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

【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イミド化重合体を製造するため 50

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。

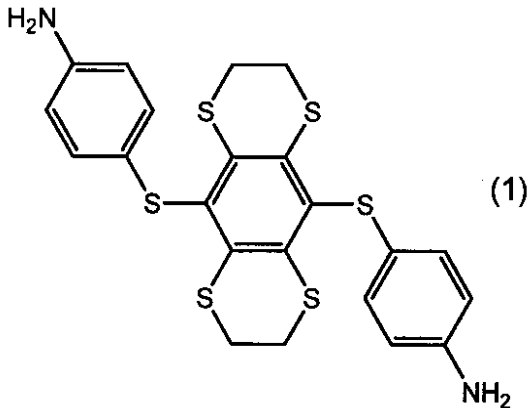
【課題を解決するための手段】

【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を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．下記式(1)で示されるジアミン化合物。

【化5】



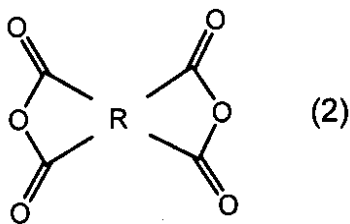
10

20

2．上記1に記載の式(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。

3．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2に記載のポリアミック酸。

【化6】

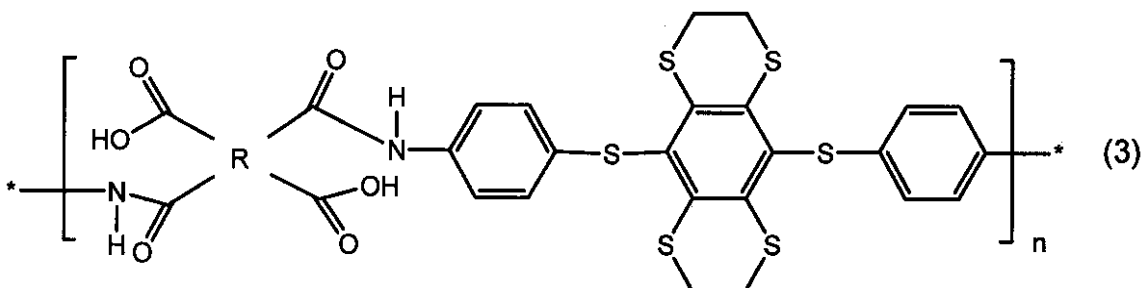


30

[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。]

4．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7】



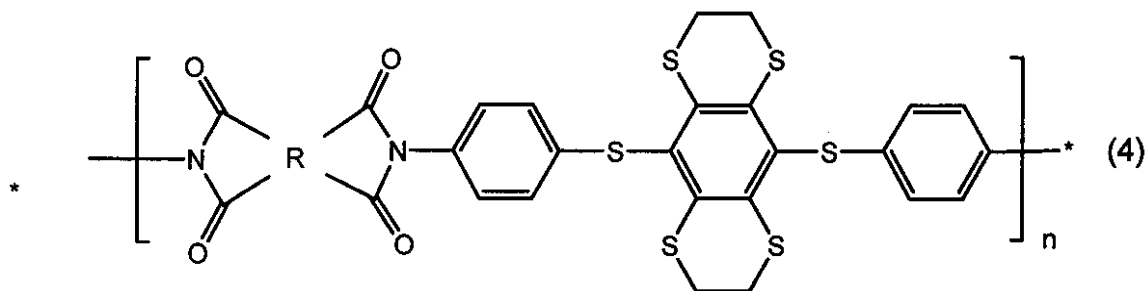
40

[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、nは1～100000の数を示す。]

5．上記3又は4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。

6．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 8】



〔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、nは1～100000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。

新規ジアミン化合物と硫黄原子を含有する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。 20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

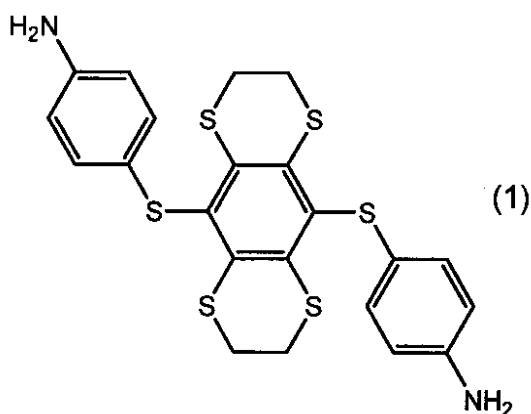
以下、本発明の新規なジアミン化合物、それを用いて製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体について具体的に説明する。

## 【0011】

## I. ジアミン化合物

本発明のジアミン化合物は、テトラチアアントラセン骨格を有する、下記式(1)で示される構造を有する化合物である。テトラチアアントラセ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 9】



40

## 【0012】

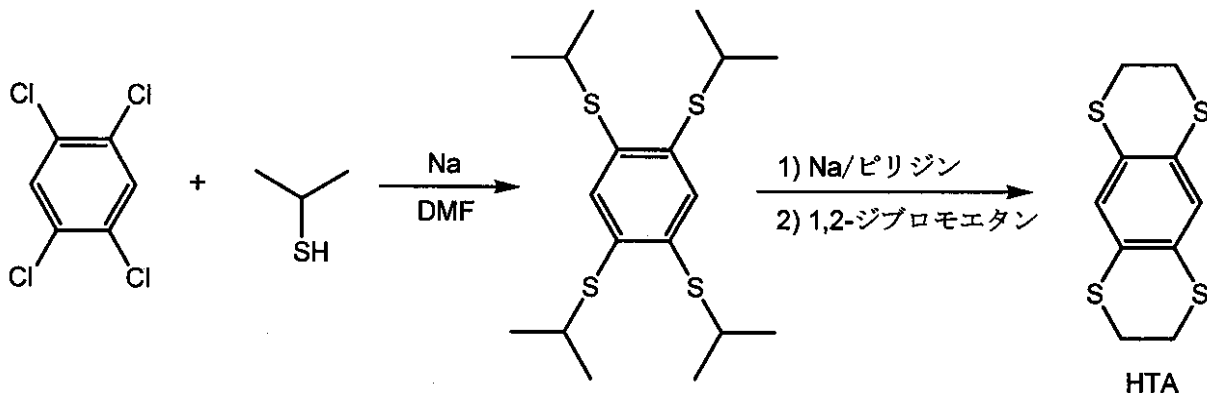
本発明のジアミン化合物は、次のようにして製造することができる。

## 工程1：テトラチアアントラセン（HTA）骨格の製造

テトラチアアントラセン骨格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、2-プロパンチオール（N,N-ジメチルホルムアミド）溶液にナトリウム塊を加え、0～40℃で1～24時間攪拌しナトリウムを溶 50

解させる。その後、1, 2, 4, 5 - テトラクロロベンゼンを添加し、100 ~ 200 で1 ~ 12時間加熱撹拌する。反応溶液を冷水に注ぎ、析出した白色固体を濾取することにより1, 2, 4, 5 - テトラキス(2 - プロピルチオ)ベンゼンを製造することができる。次に、1, 2, 4, 5 - テトラキス(2 - プロピルチオ)ベンゼン及びナトリウム塊のピリジン溶液を50 ~ 150 で1 ~ 12時間加熱撹拌する。反応溶液に1, 2 - ジブプロモエタンを加え50 ~ 150 で1 ~ 12時間加熱撹拌し、得られた混合物をシリカゲルクロマトグラフィー等で精製することによりHTAを製造することができる。

【化10】



10

【0013】

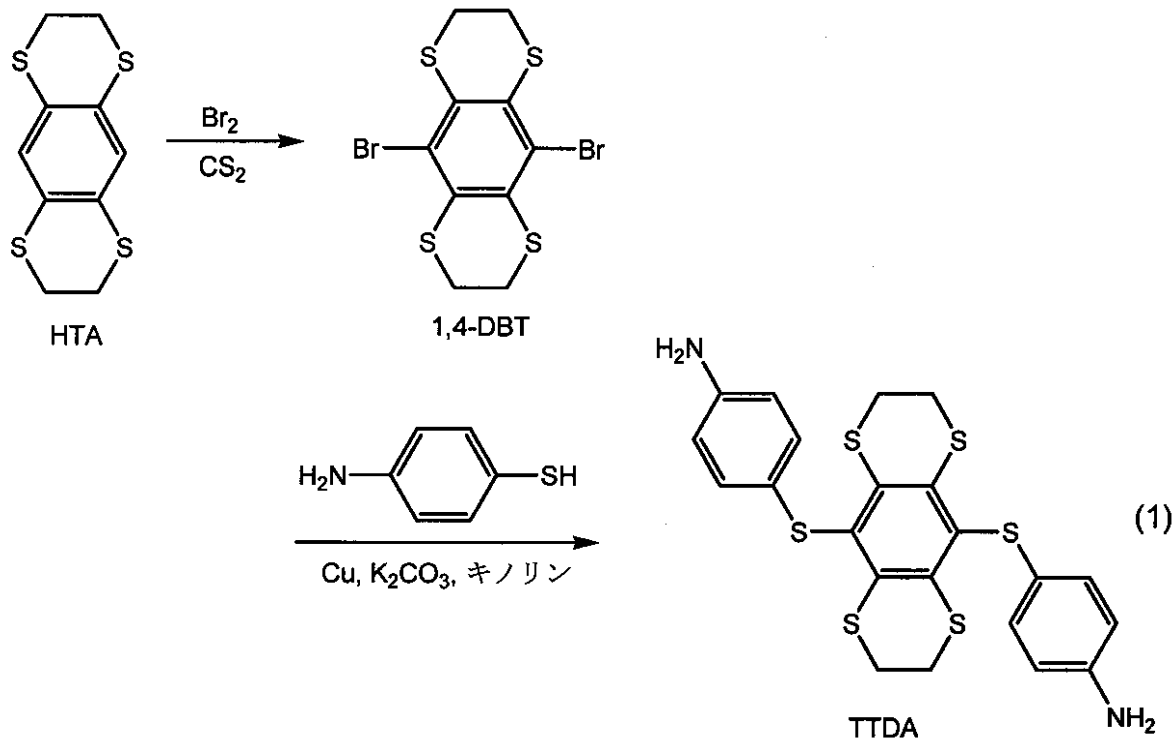
20

工程2: 4, 4' - ビス(アミノフェニレンスルファニル) - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 4, 5, 8 - テトラチアアントラセン(TTDA)の製造

合成したHTAの二硫化炭素溶液に臭素を加え、0 ~ 50 で5 ~ 24時間撹拌することにより1, 4 - ジブプロモ - (2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 4, 5, 8 - テトラチアアントラセン)(1, 4 - DBT)を得ることができる。p - アミノチオフェノールのキノリン及びトルエン溶液に炭酸カリウムを加え、100 ~ 150 で1 ~ 12時間加熱撹拌し、トルエンを留去する。その後、銅粉と1, 4 - DBTを添加し、150 ~ 210 で12 ~ 24時間加熱撹拌する。反応終了後に溶媒を減圧留去し、得られた残留物を再結晶等で精製することにより、式(1)で示されるジアミン化合物TTDAを製造することができる。

30

## 【化 1 1】



10

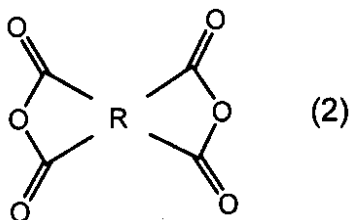
20

## 【 0 0 1 4】

## 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)

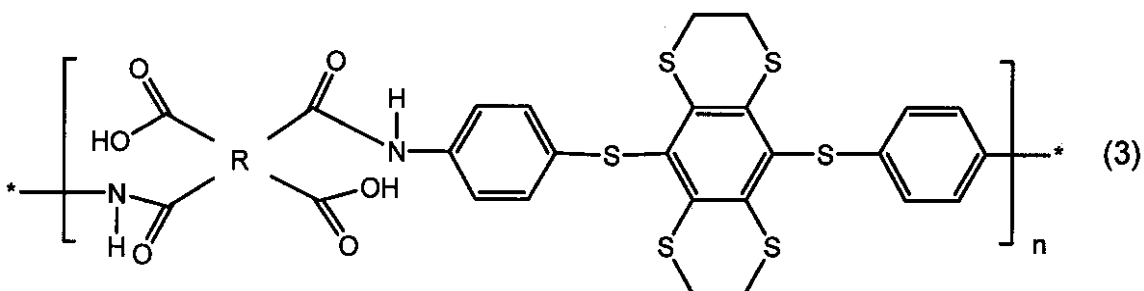
## 【化 1 2】



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 1 3】



40

## 【 0 0 1 5】

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nは、1~100000の数を示し、100~100000であることが好ましい。

## 【 0 0 1 6】

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

50

テトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれ、光学的使用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。高い屈折率と耐熱性を付与するためには芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

#### 【0017】

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<sup>2,7</sup>]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<sup>2,7</sup>]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<sup>2,7</sup>]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。

#### 【0018】

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。

#### 【0019】

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、4, 4' - [ ( 9 H - フルオレン - 9 - イリデン ) ビス ( p - フェニルスルファニル ) ] ジフタル酸無水物等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 0 】

尚、本発明のポリアミック酸の製造において、上記式 ( 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。

#### 【 0 0 2 1 】

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<sup>2,7</sup> ] - 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 2 】

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、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。

#### 【 0 0 2 3 】

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。

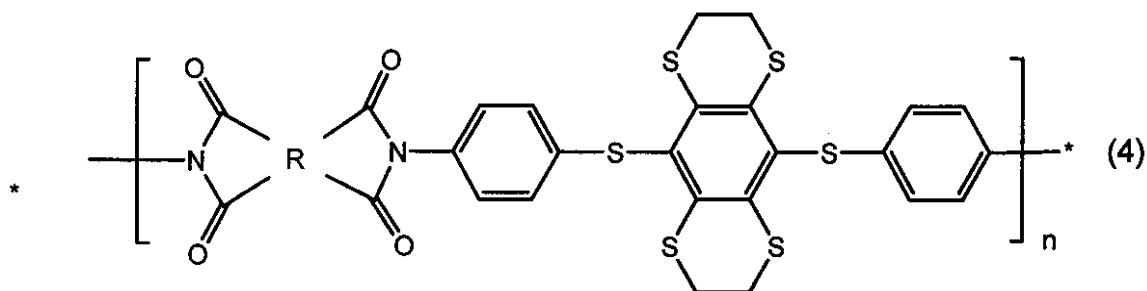
N - メチル - 2 - ピロリドン等の非プロトン性有機溶媒中において、ジアミン化合物と酸二無水物とを攪拌混合することによって、本発明のポリアミック酸を溶液として得ることができる。例えば、ジアミン化合物を有機溶媒に溶解し、これに酸二無水物を加えて、攪拌混合してもよく、また、ジアミン化合物と酸二無水物との混合物を有機溶媒に加えて、攪拌混合してもよい。反応は、通常、100 以下、好ましくは、80 以下の温度で、常圧下に行われる。しかし、反応は、必要に応じて、加圧下又は減圧下に行ってもよい。反応時間は、用いるジアミン化合物と酸二無水物や、有機溶媒、反応温度等によって異なるが、通常、4 ~ 24 時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

【 0 0 2 4 】

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。

【化１４】



10

式（４）中、R 及び n は、上記一般式（３）で説明した通りである。

【 0 0 2 5 】

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

【 0 0 2 6 】

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】

【 0 0 2 7 】

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。

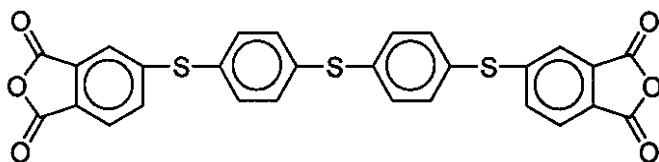
30

【 0 0 2 8 】

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（3 S D E A）

【化１５】



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、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。

【 0 0 2 9 】

収量：7.8 g

50

収率：71.9%

融点：175.2 (DSC)

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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%

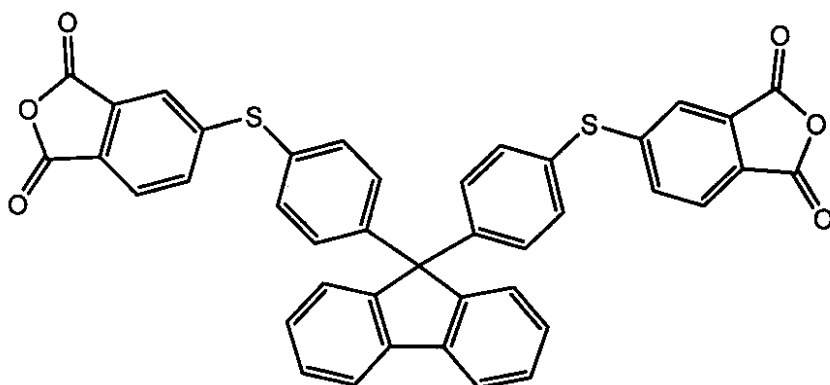
【0030】

10

製造例 2

4,4'-[(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス(p-フェニルスルファニル)]ジフタル酸無水物 (ASPF)

【化16】



20

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応容器に、9,9'-ビス(4-メルカプトフェニル)フルオレン(2.01 g、6.27 mmol)と4-ブロモフタル酸無水物(3.13、13.78 mmol)、そして無水炭酸カリウム(1.91 g、13.80 mmol)及び無水DMF(15 mL)を加え、反応溶液を14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25時間減圧乾燥した。得られた白色固体に体積比で濃塩酸/水=1/1(120 mL)溶液を加え加熱し、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。

30

【0031】

収量：2.69 g

収率：63.5%

融点：163.3 (DSC)

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3062、3023、1847、1774、1604、1106、902、817、733、667

元素分析：計算値  $\text{C}_{41}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2$  : C、73.00% ; H、3.26%

40

測定値 C、73.26% ; H、3.67%

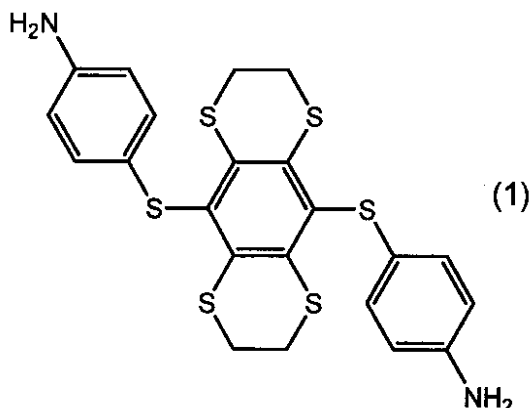
【0032】

<テトラチアアントラセン骨格を有するジアミンの合成>

実施例 1

式(1)で示されるジアミン化合物(TTDA)の製造

## 【化 17】



10

2 - プロパンチオール (0.57 mol) の N, N - ジメチルホルムアミド溶液 (250 ml) にナトリウム塊 (0.57 mol) を加え、室温で 24 時間攪拌しナトリウムを溶解させた。その後、1, 2, 4, 5 - テトラクロロベンゼン (0.14 mol) を添加し、150 で 5 時間加熱攪拌した。反応溶液を冷水に注ぎ、析出した白色固体を濾取しメタノールで再結晶することにより 1, 2, 4, 5 - テトラキス (2 - プロピルチオ) ベンゼンを合成した。次に、1, 2, 4, 5 - テトラキス (2 - プロピルチオ) ベンゼン (40 mmol) 及びナトリウム塊 (200 mmol) のピリジン溶液 (150 ml) を 110

20

で 5 時間加熱攪拌した。反応溶液に過剰量の 1, 2 - ジブromoエタンを加え 110 で 12 時間加熱攪拌し、得られた混合物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより HTA を得た。得られた HTA (7.73 mmol) の二硫化炭素溶液 (20 ml) に臭素 (1.59 mmol) を加え、室温で 24 時間攪拌した。生成した固体を濾取しトルエンで再結晶することにより 1, 4 - ジブromo (2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 4, 5, 8 - テトラチアアントラセン) (1, 4 - DBT) を得た。p - アミノチオフェノール (10.5 mmol) のキノリン (10 ml) 及びトルエン溶液 (10 ml) に炭酸ナトリウム (12.6 mmol) を加え、140 で 4 時間加熱攪拌し、反応終了後にトルエンを減圧留去した。その後、銅粉 (0.52 mmol) と 1, 4 - DBT (4.8 mmol) を添加し、200 で 24 時間加熱攪拌した。反応終了後に溶媒を減圧留去し、得られた残留物をピリジンで再結晶し精製することにより、式 (1) で示されるジ

30

アミン化合物 (TTDA) を得た。  
得られた化合物の FT - IR チャート、<sup>1</sup>H - NMR 及び <sup>13</sup>C - NMR チャートをそれぞれ図 1 ~ 図 3 に示す。

## 【0033】

融点：301 (DSC)

元素分析：計算値 C ; 52.34, H ; 3.99, N ; 5.55

測定値 C ; 52.83, H ; 4.04, N ; 5.49

## 【0034】

< 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 で得られた 4, 4' - ビス (アミノフェニレンスルファニル) - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 4, 5, 8 - テトラチアアントラセン (TTDA) (4 mmol) に N - メチル - 2 - ピロリドン (以下、NMP という) (10 g) を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、製造例 1 で得られた 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 (3SDEA) (4 mmol) と NMP (9.8 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

## 【0035】

実施例 3 及び 4

50

実施例 2 で用いた 3 S D E A 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 N M P 溶液を得た。

【 0 0 3 6 】

< 膜の作成 >

3 インチ径 3 mm 厚の溶融石英基板上に実施例 2 ~ 4 で製造したポリアミック酸の N M P 溶液をディスペンスし、厚さが約 5 ~ 1 0  $\mu$  m になるようにスピンコート塗布し、窒素雰囲気下 2 8 0 で 1 . 5 時間加熱し、膜を得た。

得られた実施例 2 ~ 4 の膜中のイミド化重合体 (それぞれ P I - 1 ~ 3 で示す) の I R チャートを図 4 に示す。

【 0 0 3 7 】

また、得られたイミド化重合体の元素分析値を下記に示す。

元素分析：

P I - 1 : C <sub>50</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>9</sub>

計算値：C , 5 9 . 3 2 % ; H , 3 . 0 9 % ; N , 2 . 7 7 %

測定値：C , 5 8 . 6 5 % ; H , 3 . 0 9 % ; N , 2 . 6 4 %

P I - 2 : C <sub>38</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>6</sub>

計算値：C , 5 8 . 5 1 % ; H , 2 . 9 7 % ; N , 3 . 5 9 %

測定値：C , 5 8 . 3 1 % ; H , 3 . 0 2 % ; N , 3 . 7 5 %

P I - 3 : C <sub>63</sub> H <sub>39</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>8</sub>

計算値：C , 6 6 . 1 1 % ; H , 3 . 4 3 % ; N , 2 . 4 5 %

測定値：C , 6 6 . 2 3 % ; H , 3 . 6 2 % ; N , 2 . 5 0 %

【 0 0 3 8 】

< 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。

【 0 0 3 9 】

( 1 ) 屈折率

M e t r i c o n 社の P C - 2 0 0 0 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 6 3 3 n m 及び 5 8 9 n m における屈折率を測定した。

【 0 0 4 0 】

( 2 ) 透過率

日立製作所社製の U - 3 5 0 0 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  $\mu$  m 当たりの波長 4 0 0 n m 及び 4 5 0 n m における透過率 ( % ) を測定した。

【 0 0 4 1 】

( 3 ) ガラス転移温度 ( T g )

セイコーインスツル社製の D S C 6 3 0 0 ( 昇温速度 1 0 / 分、窒素気流下 ) を使用して、上記で得られた膜のガラス転移温度 ( T g ) を測定した。

【 0 0 4 2 】

( 4 ) 耐熱性

セイコーインスツル社製の D S C 6 3 0 0 ( 昇温速度 1 0 / 分、窒素気流下 ) を使用して、上記で得られた膜の 5 % 及び 1 0 % 重量減少温度を測定した。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

【表 1】

|      | ジアミン | 酸無水物  | 屈折率    |        | 透過率(%) / 膜厚1 $\mu$ m |        | Tg<br>(°C) | 重量減少温度(°C) |     |
|------|------|-------|--------|--------|----------------------|--------|------------|------------|-----|
|      |      |       |        |        |                      |        |            |            |     |
|      |      |       | @633nm | @589nm | @400nm               | @450nm |            | 5%         | 10% |
| 実施例2 | TTDA | 3SDEA | 1.7758 | 1.7866 | 12                   | >95    | 212        | 380        | 443 |
| 実施例3 | TTDA | ODPA  | 1.7321 | 1.7456 | 17                   | >95    | 247        | 365        | 391 |
| 実施例4 | TTDA | ASPF  | 1.7474 | 1.7564 | 14                   | >95    | 266        | 386        | 424 |

10

20

30

## 【0044】

表 1 中の略号は下記のものを表す。

TTDA：4，4'-ビス(アミノフェニレンスルファニル)-2，3，6，7-テトラヒドロ-1，4，5，8-テトラチアアントラセン(TTDA)；実施例 1 で製造

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

ODPA：4，4'-オキシジフタル酸二無水物

ASPF：4，4'-[(9H-フルオレン-9-イリデン)-ビス(p-フェニルスルファニル)]ジフタル酸無水物；製造例 2 で製造

## 【0045】

表 1 の結果から、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】

40

50

## 【 0 0 4 6 】

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 4 7 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られたジアミン化合物の F T - I R チャートである。

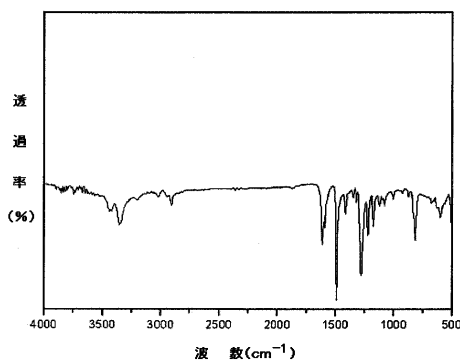
【 図 2 】 実施例 1 で得られたジアミン化合物の  $^1\text{H}$  - N M R チャートである。

【 図 3 】 実施例 1 で得られたジアミン化合物の  $^{13}\text{C}$  - N M R チャートである。

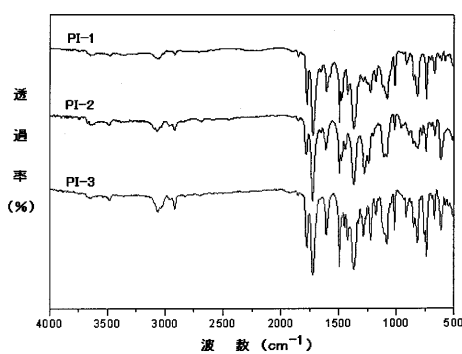
【 図 4 】 実施例 2 ~ 4 で得られた各イミド化重合体 ( P I - 1 ~ P I - 3 ) の F T - I R データである。

10

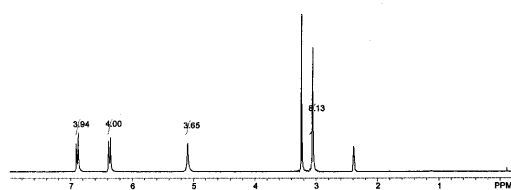
【 図 1 】



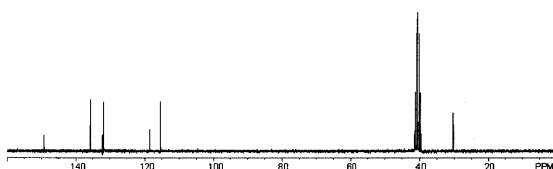
【 図 4 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ユウ ナム ホ  
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 依藤 大輔  
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 PA04 QB26 RA35 SA06 SA81 SB01 TA22 TA47 TA70  
TA71 TB01 UA022 UA032 UA042 UA052 UA082 UA122 UA141 UA262  
UA622 UA711 UB012 UB122 UB152 UB272 UB281 UB302 UB312 UB382  
UB402 VA011 VA012 XA16 ZA12 ZA51 ZA52 ZB03 ZB11 ZB21