

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5011596号
(P5011596)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012. 6. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 73/10 (2006. 01)

C O 8 G 73/10

C O 7 D 339/08 (2006. 01)

C O 7 D 339/08

C S P

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-121616 (P2008-121616)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成20年5月7日 (2008. 5. 7)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2009-270010 (P2009-270010A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成21年11月19日 (2009. 11. 19)	(73) 特許権者	304021417
審査請求日	平成23年2月1日 (2011. 2. 1)		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

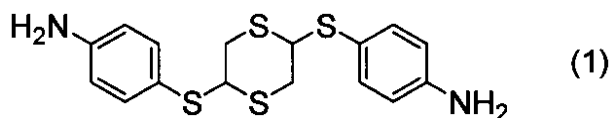
(54) 【発明の名称】 新規ジアミン化合物、それを使用して製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体

(57) 【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】



【請求項 2】

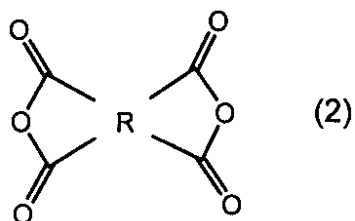
請求項 1 に記載の式 (1) で示されるジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物を重縮合させて得られるポリアミック酸。

10

【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】



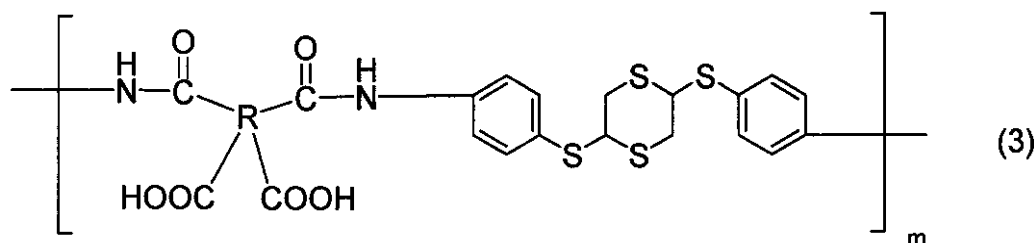
〔式（２）中、Rは、４価の脂肪族基、４価の脂環族基又は４価の芳香族基を示す。〕

【請求項 4】

10

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】



〔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、mは１～１０００００の数を示す。〕

20

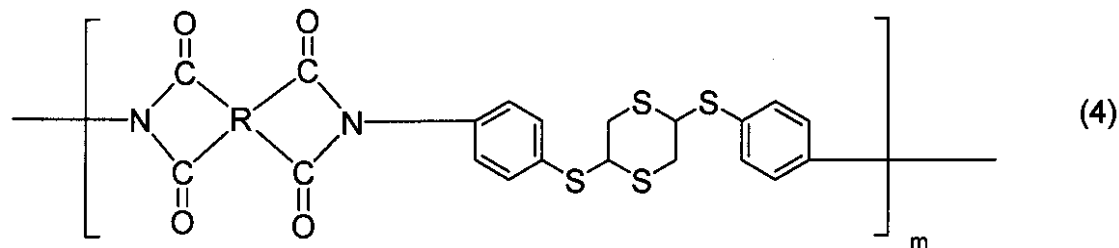
【請求項 5】

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】



30

〔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、mは１～１０００００の数を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、新規な、高硫黄含量のジアミン化合物、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。

40

【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 C T (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

50

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。

【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、より高屈折率なポリアミック酸及びイミド化重合体を製造するための原料となる新規な、高硫黄含量のジアミン化合物、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。

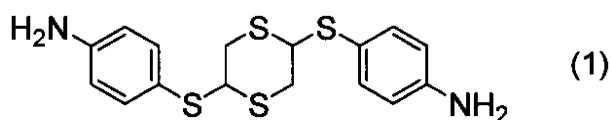
【課題を解決するための手段】

【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。

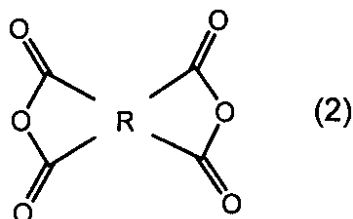
【化5】



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。

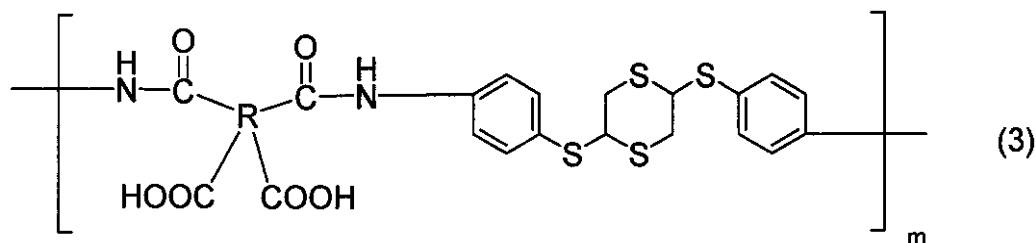
【化6】



[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】

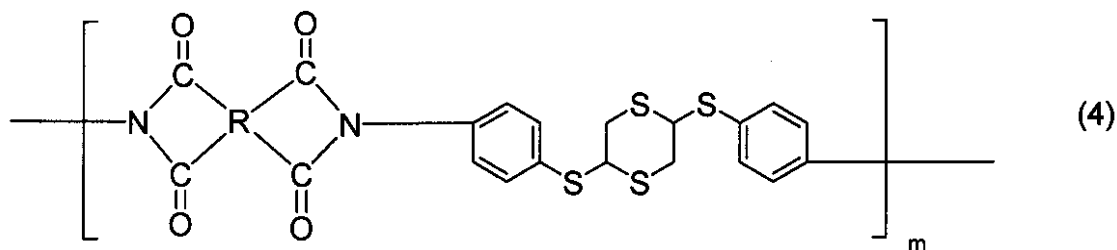


〔式（３）中、Rは４価の脂肪族基、４価の脂環族基又は４価の芳香族基を示し、mは１～１０００００の数を示す。〕

５．上記３又は４に記載のポリアミッ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、mは１～１０００００の数を示す。〕

【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、従来より屈折率の高いポリアミッ酸及びイミド化重合体を提供することができる。

本発明の新規なジアミン化合物を用いて製造されるポリアミッ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】

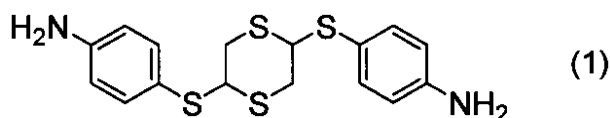
以下、本発明の新規なジアミン化合物、ポリアミッ酸及びイミド化重合体について具体的に説明する。

【００１１】

Ⅰ．ジアミン化合物

本発明のジアミン化合物は、２，５－ジスルファニル－１，４－ジチアン骨格を有する、下記式（１）で示される構造を有する２，５－ビス（４－アミノフェニルスルファニル）－１，４－ジチアン（以下、BASDTということがある）である。２，５－ジスルファニル－１，４－ジチアン骨格を有する本発明のジアミン化合物の硫黄含量は、３４．９％と非常に高く、これを用いて製造されるポリアミッ酸及びイミド化重合体を高屈折率にすることができる。ここで、硫黄含量は、元素分析法によって測定した値である。

【化 9】



【００１２】

10

20

30

40

50

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。

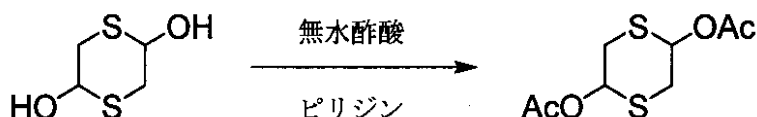
工程 1：2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアンの製造

原料の 2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ジチアン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、Canadian Journal of Chemistry、61(8)、1872-5；1983に記載の方法で製造できる。また、市販品を用いることもできる。市販品の例としては、Aldrich 社製、1, 4-Dithiane-2, 5-diol 等があげられる。

2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ジチアンとピリジンとを反応容器に入れ、これを氷冷しながら、無水酢酸を滴下し、さらに室温で 0.5～6 時間反応させた後、水に再沈殿させ、得られた沈殿物をメタノールから再結晶させて、2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアンを得る。

10

【化 10】



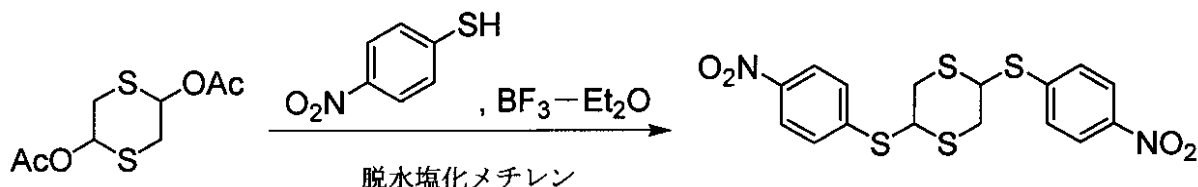
【0013】

工程 2：2, 5-ビス(4-ニトロフェニルスルファニル)-1, 4-ジチアンの製造

反応容器に工程 1 で製造した 2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアンと、4-ニトロチオフェノールを入れ、窒素置換後、脱水塩化メチレンを加え、触媒としてボロントリフルオロリドエチルエーテルコンプレックス等のルイス酸を滴下する。固体が析出してくるが、そのまま室温で 1～12 時間反応させ、析出してきた固体を濾過により回収することによってシス体及びトランス体の混合物として 2, 5-ビス(4-ニトロフェニルスルファニル)-1, 4-ジチアンを得る。

20

【化 11】



30

【0014】

工程 3：2, 5-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)-1, 4-ジチアンの製造

還流管と滴下漏斗を取り付けた反応容器に、工程 2 で製造した 2, 5-ビス(4-ニトロフェニルスルファニル)-1, 4-ジチアンと、パラジウム-活性炭、エタノールを入れ、エタノールが還流するまで温度を上げた後、ヒドラジン-水和物とエタノールの溶液を滴下し、12～48 時間反応させる。反応後、熱時濾過し、濾液を冷却すると結晶が析出してくるので、これを濾過により回収し、生成物を得る。

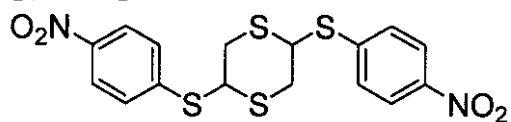
【0015】

また、パラジウム-活性炭に吸着されている生成物は、ジメチルホルムアミド (DMF) 等の溶媒により溶出させ、水に再沈殿させることで生成物を回収することができる。

40

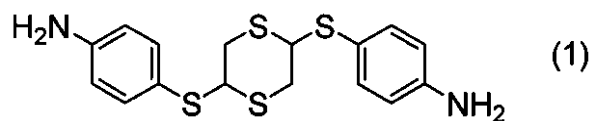
生成物は、シス体とトランス体の混合物である。

【化 1 2】



ヒドラジーン水和物

パラジウムー活性炭,
エタノール



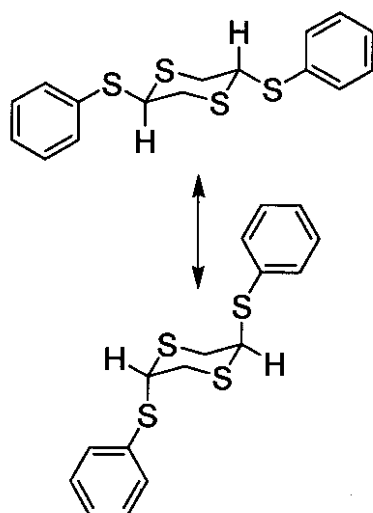
10

【0016】

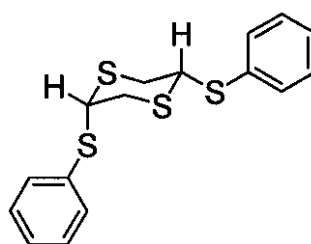
本発明のジアミン化合物には、下記構造式で示されるトランス体とシス体が存在する。

【化 1 3】

トランス体



シス体



20

【0017】

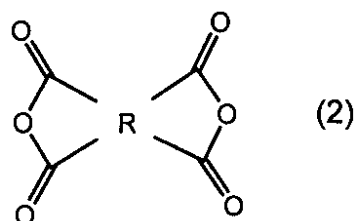
上記工程 3 の反応溶液から回収される生成物はシスリッチであり、パラジウムー活性炭から DMF 等の溶媒で 3 回溶出し、水に再沈殿させて回収される生成物はトランスリッチである。また、回収される生成物のうちの 80 重量%は、パラジウムー活性炭に吸着されているトランスリッチなものである。

【0018】

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)

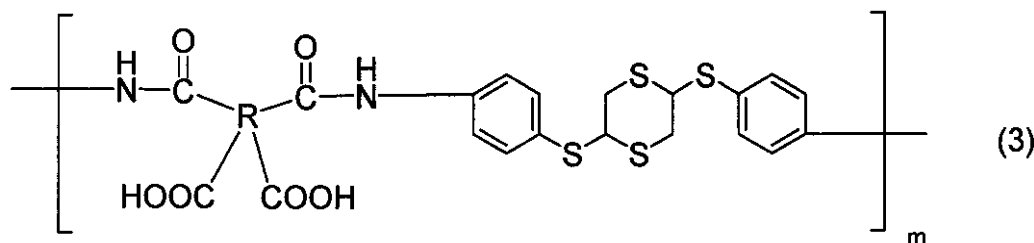
【化 1 4】



40

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 5】



【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。

10

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

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

20

30

40

【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(

50

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。

10

【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。

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。

40

【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

50

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。

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。

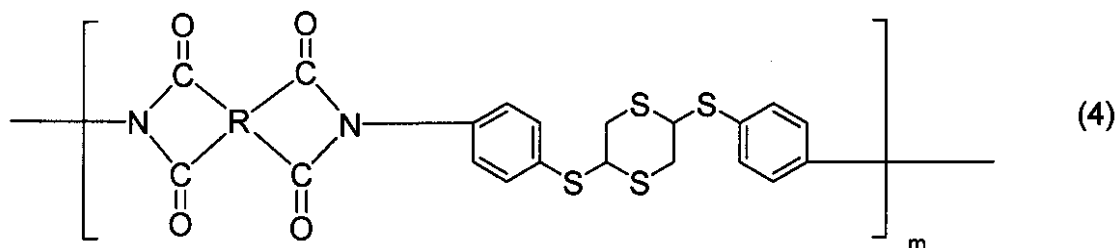
10

【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16】



20

式(4)中、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。

30

【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。

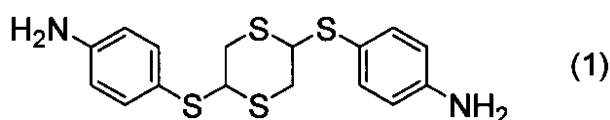
40

【0032】

実施例1

式(1)で示されるジアミン化合物(BASDT)の製造

【化17】



50

(1) 2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアンの合成

200 mL のナス型フラスコに、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ジチアンを 20.15 g (0.132 mmol) とピリジン 44 mL を入れた。これを氷浴で冷やしつつ、無水酢酸 30.72 g (298 mmol) を 1 時間かけて滴下した。さらに室温で 1 時間反応させ、1 L の水に再沈殿させた。得られた沈殿物をメタノールから再結晶させることで無色透明な 2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアンの結晶 24.19 g (78.7%) を得た。

【0033】

(2) 2, 5-ビス(4-ニトロフェニルスルファニル)-1, 4-ジチアンの合成

100 mL の二つ口ナス型フラスコに、上記(1)で合成した 2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアン 2.59 g (11.0 mmol) と 4-ニトロチオフェノール(純度 80%) 4.07 g (21 mmol) を入れた。フラスコ内を窒素置換した後、脱水塩化メチレン 50 mL を加え、さらにボロントリフルオロリドエチルエーテルコンプレックス 0.5 mL を滴下した。薄黄色の固体が析出してくるがそのまま室温で 3 時間反応させ、析出してきた固体を濾過により回収し、シス体及びトランス体を含む生成物 4.26 g (91%) を得た。

【0034】

(3) 2, 5-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)-1, 4-ジチアンの合成

200 mL の二つ口ナス型フラスコに還流管と滴下漏斗を取り付け、2, 5-ビス(4-ニトロフェニルスルファニル)-1, 4-ジチアン 8.94 g (21 mmol)、パラジウム-活性炭(Pd/C) 1 g、エタノール 75 mL を入れた。エタノールが還流するまで温度を上げた後、ヒトラジン-水和物 45 mL とエタノール 15 mL の溶液をゆっくり滴下し、24 時間反応させた。反応後、熱時濾過し、濾液を冷やすと結晶が析出してきたので、これを回収することで生成物を得た。また、パラジウム-活性炭に吸着している生成物を DMF で溶出し、水に再沈殿させることで生成物を得た。得られた生成物はシス体とトランス体混合物であった。

得られた化合物の FT-IR チャート及び ^{13}C -NMR チャートをそれぞれ図 1 及び 2 に示す。

【0035】

収量: 6.22 g

収率: 80.8%

元素分析: 計算値 C; 52.42, H; 4.95, N; 7.64, S; 34.99

測定値 C; 52.62, H; 4.75, N; 7.74, S; 34.89

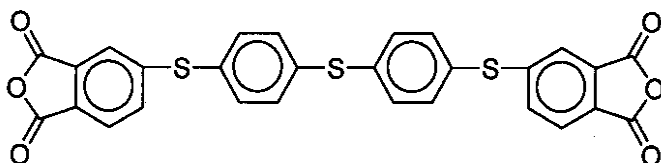
硫黄含量: 34.89%

【0036】

合成例 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(3SDEA)

【化 18】



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(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、

10

20

30

40

50

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】

実施例2

窒素導入管を備えた反応容器に、2,5-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)-1,4-ジチアン(BASDT)(4mmol)にN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPという)(10g)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、合成例1で得た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)(4mmol)とNMP(9.8g)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。

10

【0038】

実施例3

実施例2で用いた3SDEAの代わりに、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)を用いた他は、実施例2と同様の方法で重合を行い、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(8.01g、40mmol)(以下、ODAという)にN-メチル-2-ピロリドン(80g)(NMP)を加え、室温で攪拌し完全に溶解させた。次に、CBDA(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。

20

【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8～12μm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、膜を得た。

得られた実施例2のイミド化重合体のFT-IRチャートを図3に示す。また、実施例3のイミド化重合体のFT-IRチャートを図4に示す。

【0041】

30

<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型プリズムカップラーを使用して、上記で得られた膜の、波長633nm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1μm当たりの波長400nm及び450nmにおける透過率(%)を測定した。

40

【0044】

(3) ガラス転移温度(℃)

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ガラス転移温度(Tg)を測定した。

【0045】

(4) 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。

【0046】

【表 1】

	ジアミン	酸無水物	屈折率 @633nm	透過率(%) / 膜厚1 μ m		Tg (°C)	重量減少温度(°C)
				@400nm	@450nm		
実施例2	BASDT	3SDEA	1.7455	5	83.0	156	5%
実施例3	BASDT	CBDA	1.6929	87	>95	-	311
比較例1	ODA	CBDA	1.567	>95	>95	-	303
							-

【産業上の利用可能性】

【0047】

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】

【0048】

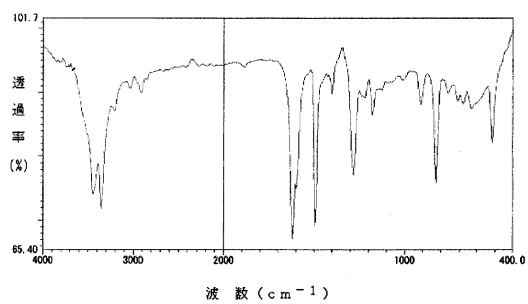
【図1】実施例1で得られたジアミン化合物のFT-IRチャートである。

【図2】実施例1で得られたジアミン化合物の ^{13}C -NMRチャートである。

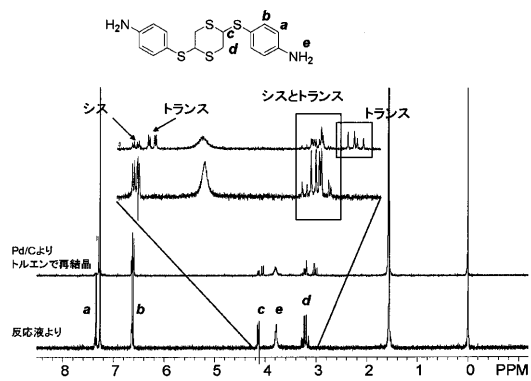
【図3】実施例2で得られたポリイミドのFT-IRチャートである。

【図4】実施例3で得られたポリイミドのFT-IRチャートである。

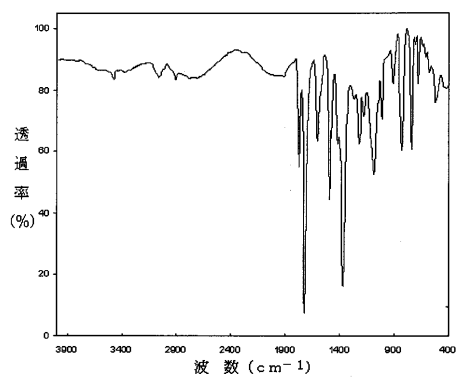
【図 1】



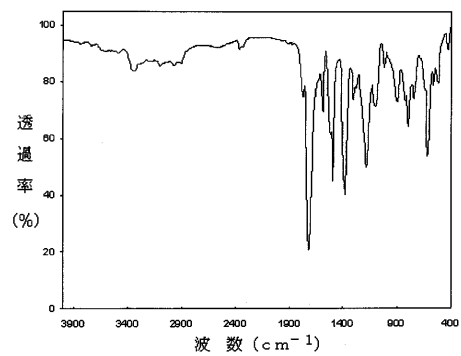
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 安藤 慎治
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
- (72)発明者 鈴木 康夫
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 菅原 周一
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開2007-332185 (JP, A)
特開平6-345983 (JP, A)
特開2006-124338 (JP, A)
特開昭62-015228 (JP, A)
特開平4-338924 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 73/10-73/16
C07D 339/08
CA/REGISTRY (STN)