(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5229719号
(P5229719)
(45)発行日　平成25年7月3日(2013.7.3)　(24)登録日　平成25年3月29日(2013.3.29)

(51)Int.Cl.　F I
*C07D 339/08 (2006.01)*　C07D 339/08　CSP
*C08G 73/10 (2006.01)*　C08G 73/10

請求項の数 7　(全 17 頁)

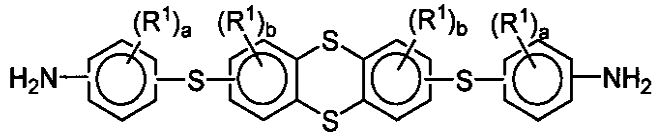
(21)出願番号　特願2008-59600(P2008-59600)
(22)出願日　平成20年3月10日(2008.3.10)
(65)公開番号　特開2008-273934(P2008-273934A)
(43)公開日　平成20年11月13日(2008.11.13)
審査請求日　平成23年2月1日(2011.2.1)
(31)優先権主張番号　特願2007-91438(P2007-91438)
(32)優先日　平成19年3月30日(2007.3.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(73)特許権者　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

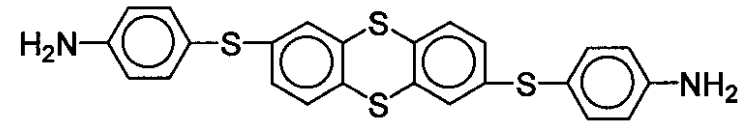
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で示されるジアミン化合物。
【化１】



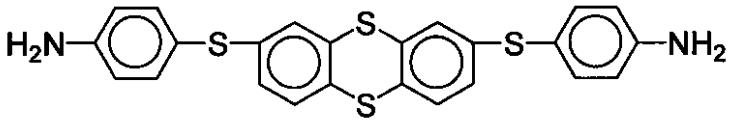
(1)

［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。

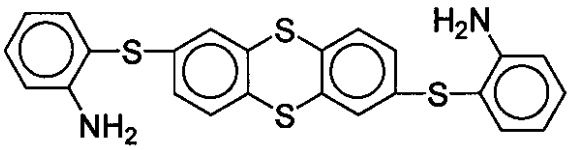
【化２】



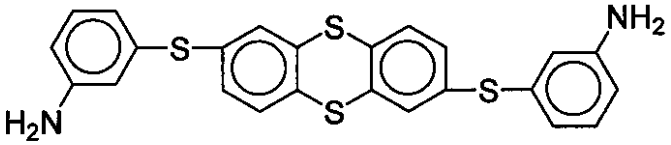
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

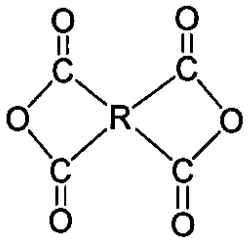
【請求項３】

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】



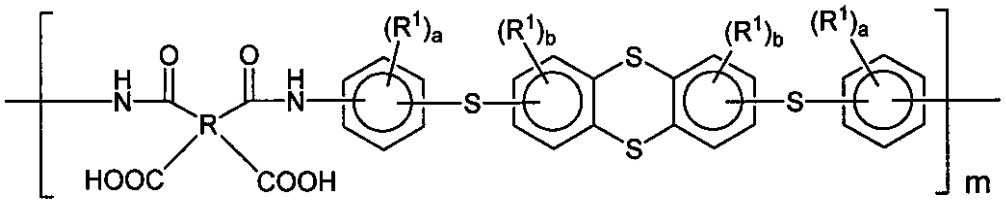
(2)

［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４】



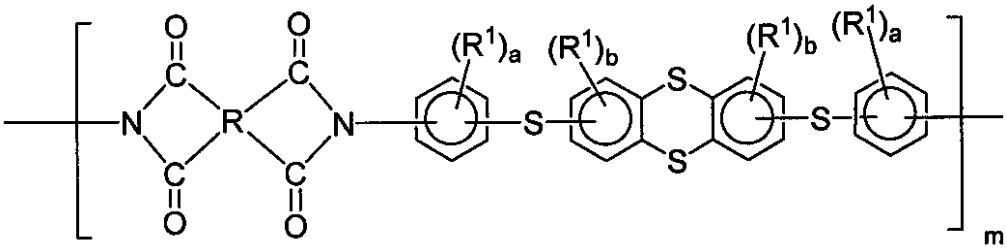
(3)

［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、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。］

【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】

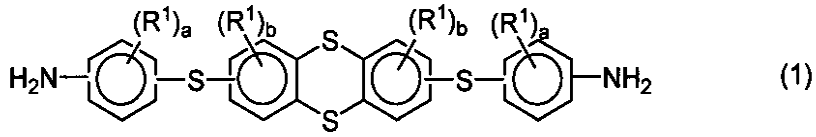


(4)

［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、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。］

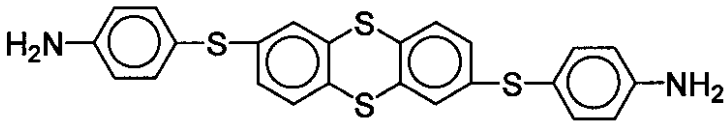
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、新規なジアミン化合物、並びにそれを使用して製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリイミドは複素環や芳香環等の環状構造からなる高次構造を多数有し、高温になっても分子鎖が動き難いこと、二重結合等の高次結合を多数有し、原子間結合エネルギーが大きいこと、複素環や芳香環がポリマー分子内、ポリマー分子間で相互に作用し合いＣＴ（Ｃｈａｒｇｅ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ）錯体を形成し、凝集力が大きい等の理由から、ポリイミドの耐熱性は各種プラスチックの中でも最高位にランクされる。
【０００３】
さらに、ポリイミドは耐熱性に優れるだけではなく、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、強靭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。
１．下記一般式（１）で示されるジアミン化合物。
【化６】

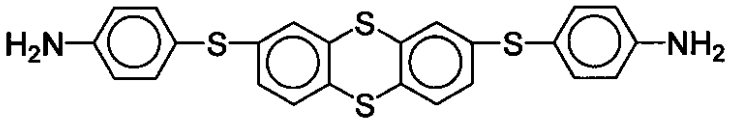


(1)

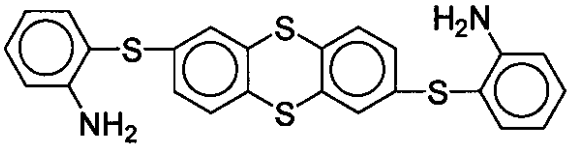
［式（１）中、Ｒ$^{1}$はそれぞれ独立して炭素数１～３のアルキル基を示し、ａはそれぞれ独立して０～４の整数を示し、ｂはそれぞれ独立して０～３の整数を示す。］
２．下記式（１－１）～（１－４）で示される化合物からなる群から選択される上記１に記載のジアミン化合物。
【化７】



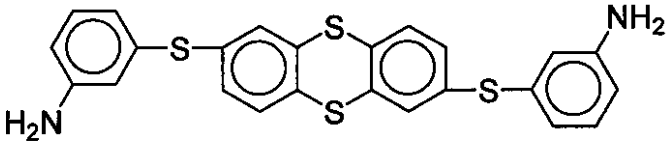
(1-1)



(1-2)



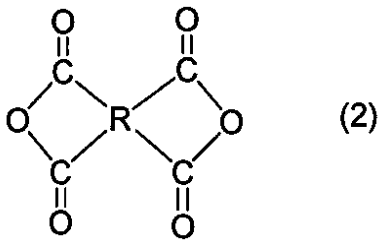
(1-3)



(1-4)

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。
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】

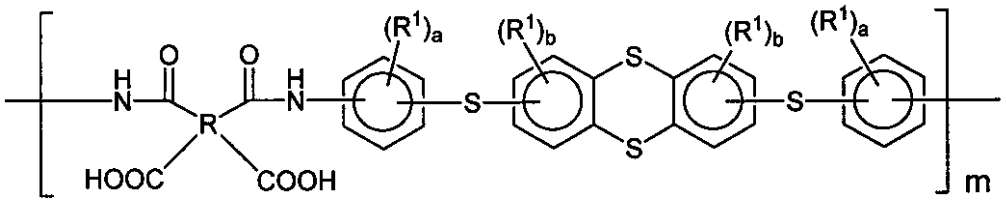


(2)

［式（２）中、Ｒ$^{5}$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】



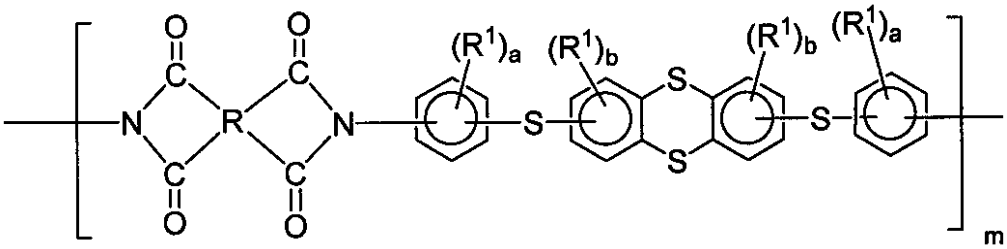
(3)

［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、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。］

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】



(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、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。

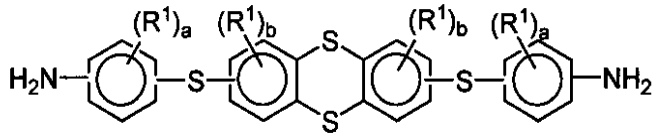
新規ジアミン化合物と脂肪族又は脂環族テトラカルボン酸二無水物とを組み合わせることにより、高屈折率と高透明性、そして高耐熱性に優れたイミド化重合体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

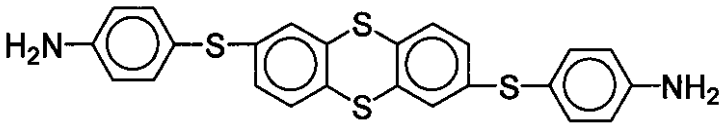
以下、本発明の新規なジアミン化合物、それを用いて製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体について具体的に説明する。

【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。
【化１１】



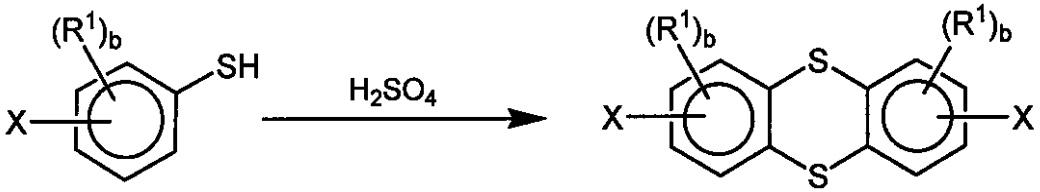
(1)

上記一般式（１）中の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はそれぞれ基Ｒ$^{1}$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。
【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１２】



(1-1)

【００１３】
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１３】

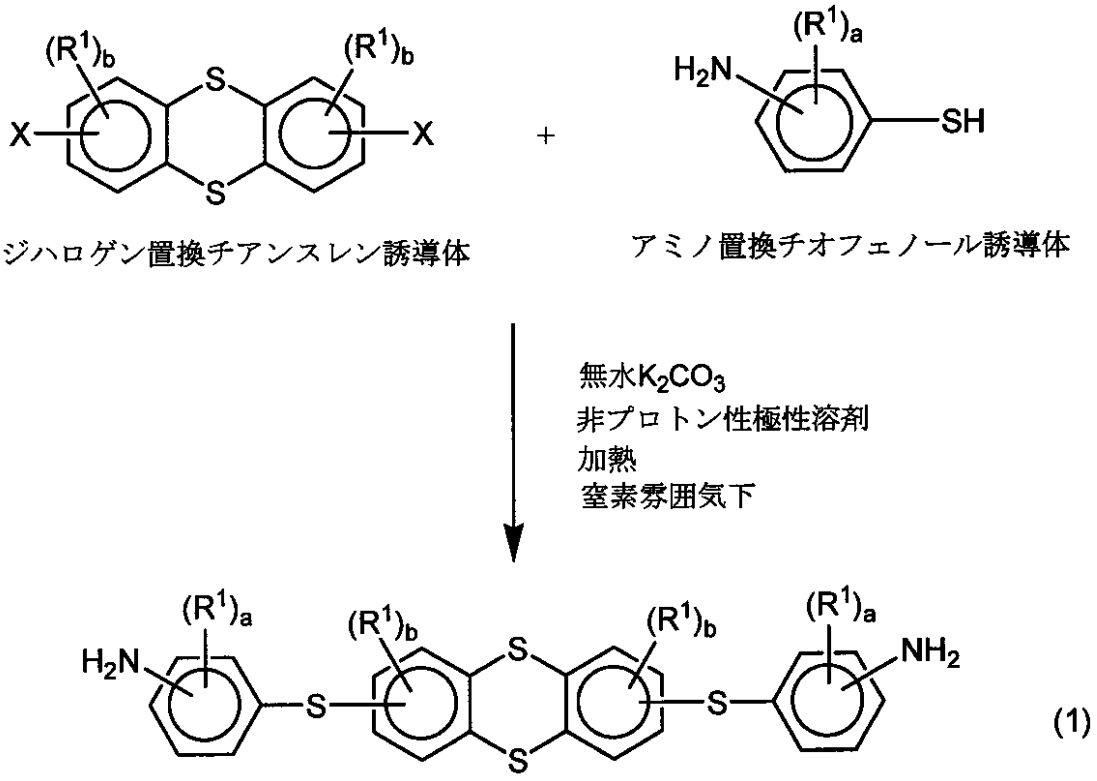


(X=ハロゲン原子)

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

【００１４】
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。

【化１４】

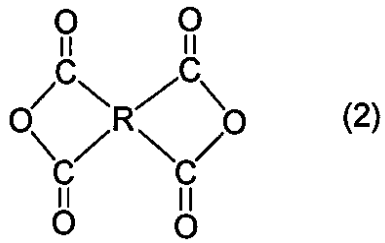



【００１５】

ＩＩ．ポリアミック酸

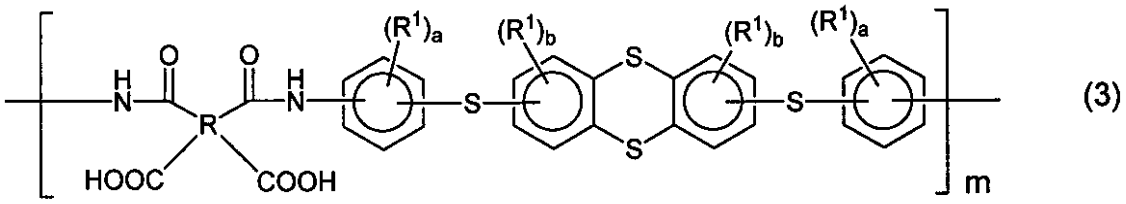
本発明のポリアミック酸は、前記本発明のジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを重縮合反応させて得られる重合体であり、好ましくは下記一般式（２）

【化１５】




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】




【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。

上記一般式（３）中の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はそれぞれ基Ｒ$^{1}$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、１００～１０００００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が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。

【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。

【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。

【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。
【００２２】
また、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も挙げることができる。
【００２３】
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。
【００２４】
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

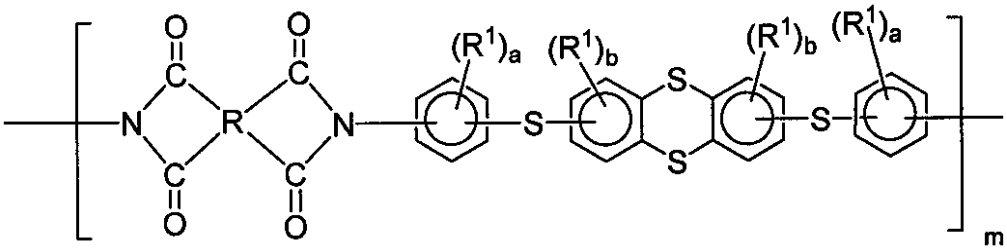
。反応時間は、用いるジアミン化合物と酸二無水物や、有機溶媒、反応温度等によって異なるが、通常、４～２４時間の範囲である。

【００２５】

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】



(4)

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

【００２６】

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。

【００２７】

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】

【００２８】

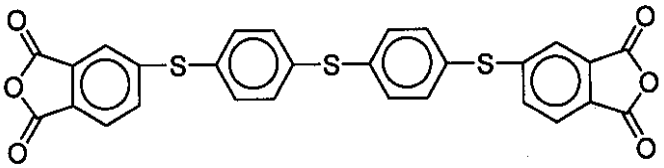
以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【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】



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（５．００ｇ、０．０２ｍｏｌ）と４－ブロモフタル酸無水物（１０．００ｇ、０．０４４ｍｏｌ）、無水炭酸カリウム（６．０８ｇ、０．０４４ｍｏｌ）、そしてＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）（１００ｍＬ）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（１００ｍＬ）と濃塩酸（１００ｍＬ）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。

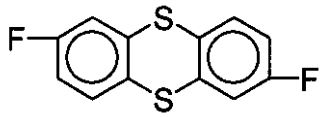
【００３０】

収量：７．８ｇ

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
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、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　Ｃ$_{28}$Ｈ$_{14}$Ｏ$_{6}$Ｓ$_{3}$：Ｃ、６１．９８％；Ｈ、２．６０％
　　測定値　Ｃ、６２．２３％；Ｈ、２．９７％

【００３１】

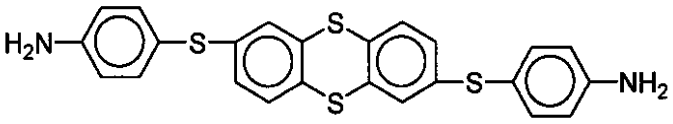
製造例２
２，７－ジフルオロチアンスレン
【化１９】



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（９．６１３ｇ、７５ｍｍｏｌ）に発煙硫酸１０～５０ｍＬ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
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$、ｐｐｍ）：６．９６－７．０３（ｍ、２Ｈ）、７．２２－７．２５（ｍ、２Ｈ）、７．４１－７．４５（ｍ、２Ｈ）

【００３２】

＜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２０】



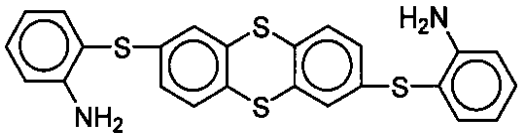
攪拌機、還流冷却器、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップ及び窒素導入管を備えた反応容器に、ｐ－アミノチオフェノール（９．３８９ｇ、７５ｍｍｏｌ）と無水炭酸カリウム（５．３９ｇ、３９ｍｍｏｌ）、そしてＮ－メチル－２－ピロリドン（３０ｍＬ、以下、ＮＭＰ）とトルエン（５０ｍＬ）を加え、１４０～１４５℃で４時間反応させた。Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップで水を除去し、トルエンも減圧留去した。反応液を１２０℃まで冷却し、製造例２で製造した２，７－ジフルオロチアンスレン（７．５６９ｇ、３０ｍｍｏｌ）とＮＭＰ（１５ｍＬ）を加えた。その後、反応液を１７０℃で１２時間反応させた。反応液を室温まで戻し、反応液を冷水（５００ｍＬ）に注ぎ、黄色の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。得られた化合物のＩＲチャート、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ及び$^{13}$Ｃ－ＮＭＲチャートをそれぞれ図１～図３に示す。

【００３３】

収量：１０．３４ｇ
収率：７４．５％
融点：１８５．２℃（ＤＳＣ）
ＦＴ－ＩＲ（ＫＢｒ、ｃｍ$^{-1}$）：３４２８．８、３３３２．４、２３６０．４、１６１

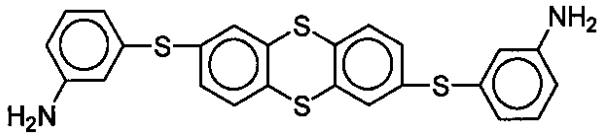
９．９、１５９２．９、１５６５．９、１４９２．６、１４４２．５、１３６１．５、１２９２．１、１１７６．４、１１０３．１、８１７．７
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$、ｐｐｍ）：５．４９（ｓ、４Ｈ）、６．６１－６．６４（ｄ、４Ｈ）、６．９４－６．９８（ｄ、４Ｈ）、７．０６（ｓ、２Ｈ）、７．１４－７．１７（ｄ、４Ｈ）、７．３６－７．３８（ｄ、２Ｈ）
$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$、ｐｐｍ）：１５１．２、１４２．２、１３７．５、１３６．７、１３１．０、１２９．９、１２６．２、１２５．９、１１５．８、１１４．３
元素分析：計算値　Ｃ$_{24}$Ｈ$_{18}$Ｎ$_{2}$Ｓ$_{4}$：Ｃ、６２．３１％；Ｈ、３．９２％；Ｎ、６．０５％
　　測定値　Ｃ、６２．２２％；Ｈ、３．９６％；Ｎ、６．０１％

【００３４】
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２１】



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：４．４７ｇ
収率：３２．２％
ＦＴ－ＩＲ（ＫＢｒ、ｃｍ$^{-1}$）：３４２９．１、３３３２．７、２３６０．５、１６２０．０、１５９３．１、１５６６．２、１４９２．７、１４４２．３、１３６１．３、１２９１．１、１１７７．０、１１０３．３、７５２．２

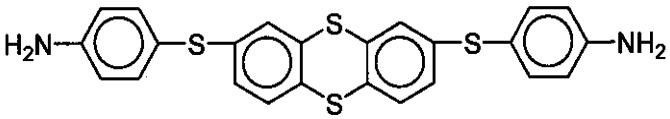
【００３５】
実施例３
２，７－ビス（３－アミノフェニレンスルファニル）チアンスレンの合成
【化２２】



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：７．８７ｇ
収率：５６．７％
ＦＴ－ＩＲ（ＫＢｒ、ｃｍ$^{-1}$）：３４３０．２、３３３２．４、２３６０．４、１６１９．８、１５９３．３、１５６７．２、１４９３．０、１４４２．４、１３６２．０、１２９１．７、１１７７．４、１１０４．１、８１０．５

【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２３】



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：８．４８ｇ

収率：６１．１％

ＦＴ－ＩＲ（ＫＢｒ、ｃｍ$^{-1}$）：３４３０．１、３３３２．３、２３６１．３、１６１９．９、１５９３．３、１５６７．２、１５２０．０、１４６０．４、１３６１．０、１２９２．６、１１７６．３、１１０３．１、８１７．６

【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（１８．５１ｇ、４０ｍｍｏｌ）（以下、ＡＰＴＴという）にＮ－メチル－２－ピロリドン（８０ｇ）（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（７．８４ｇ、４０ｍｍｏｌ）（以下、ＣＢＤＡという）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６～１０

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（８．０１ｇ、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。

【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

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】

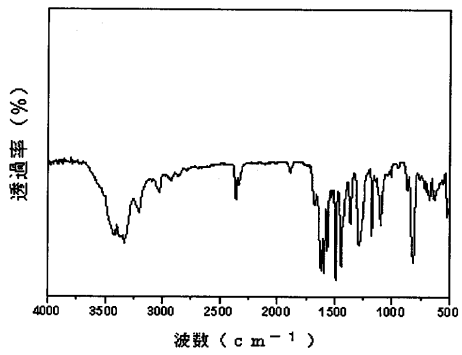
（２）透過率
日立製作所社製のＵ－３５００型自記分光光度計を使用して、上記で得られた膜の膜厚１μｍ当たりの波長４００ｎｍ及び４５０ｎｍにおける透過率（％）を測定した。
【００４４】
（３）耐熱性
セイコーインスツル社製のＤＳＣ６３００（昇温速度１０℃／分、窒素気流下）を使用して、上記で得られた膜の５％重量減少温度を測定した。５％重量減少温度が４００℃以上の場合を耐熱性合格（○）と評価した。
【００４５】
【表１】

| | ジアミン | 酸無水物 | 屈折率 @633nm | 透過率(%)/膜厚1μm | | 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 | ○ |

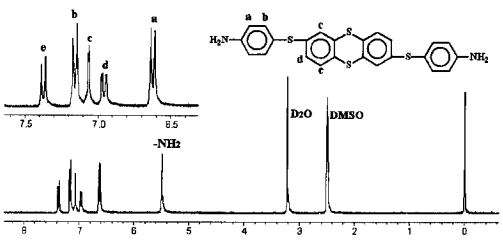
【００４６】
表１中の略号は下記のものを表す。
ＡＰＴＴ：２，７－ビス（４－アミノフェニレンスルファニル）チアンスレン；実施例１で製造
ＯＤＡ：ビス（ｐ－アミノフェニル）エーテル
３ＳＤＥＡ：４，４’－［ｐ－チオビス（フェニレン－スルファニル）］ジフタル酸無水物；製造例１で製造
ＣＢＤＡ：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物
ＣＨＤＡ：１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物
ｓＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
ａＢＰＤＡ：２，３’，３，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
ＯＤＰＡ：４，４’－オキシジフタル酸二無水物
【００４７】
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$^{1}$Ｈ－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$^{13}$Ｃ－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。

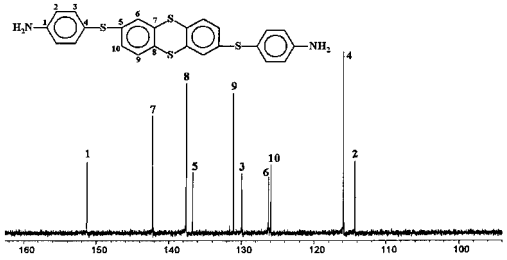
【図１】



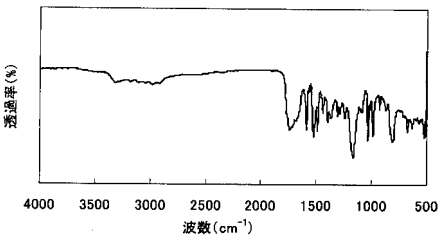

【図２】



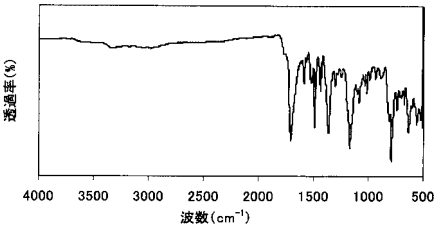

【図３】



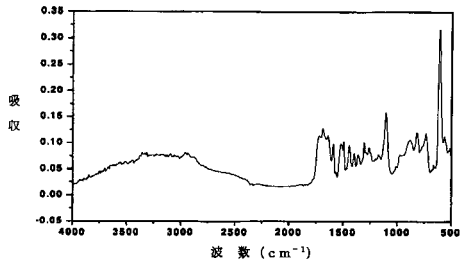

【図４】



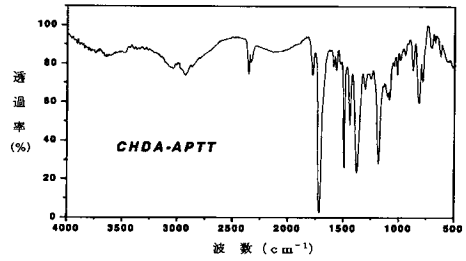

【図５】



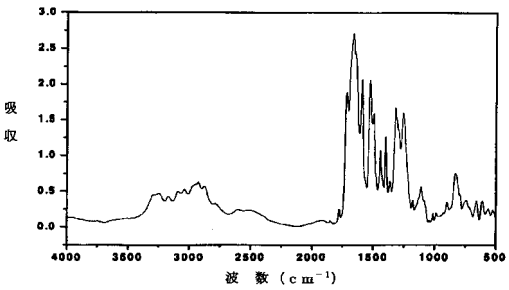
【図６】



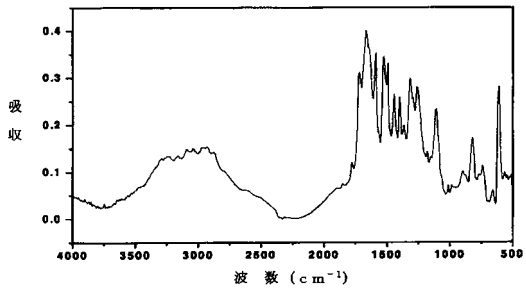

【図７】



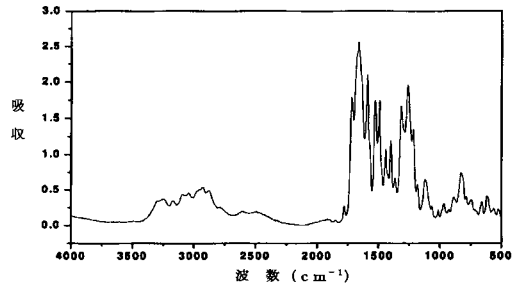

【図８】



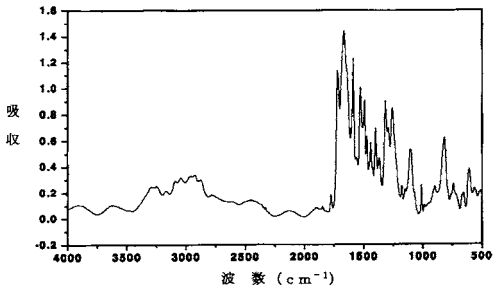

【図９】



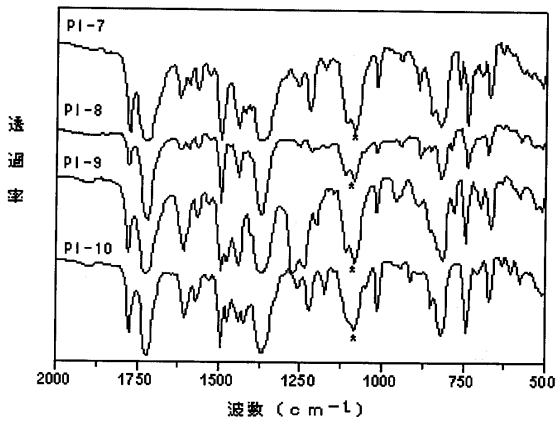

【図１０】




【図１１】




【図１２】



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１２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１２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
(72)発明者　栗山　敬祐
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ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１０号　ＪＳＲ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１０号　ＪＳＲ株式会社内

審査官　三上　晶子

(56)参考文献　特開平５－２６３０７７（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２２１５５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１３６６５８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１３１６８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｄ３２７／００－３４７／００
Ｃ０８Ｇ　７３／００－　７３／２６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）