

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5252338号

(P5252338)

(45) 発行日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)

(24) 登録日 平成25年4月26日 (2013. 4. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 323/37 (2006. 01)

C O 7 C 323/37 C S P

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

C O 8 G 73/10

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-303589 (P2007-303589)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成19年11月22日 (2007. 11. 22)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2009-126824 (P2009-126824A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成21年6月11日 (2009. 6. 11)	(73) 特許権者	304021417
審査請求日	平成22年9月29日 (2010. 9. 29)		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	クラウドディオ エイ テラツツア
			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	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

最終頁に続く

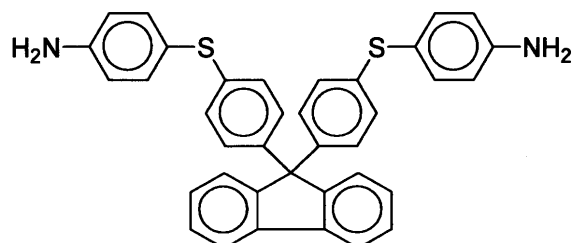
(54) 【発明の名称】 ジアミン化合物、それを使用して製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体

(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 4】

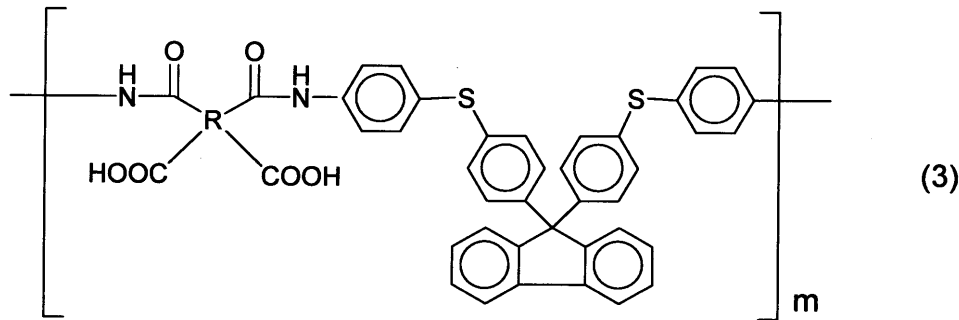


(1)

【請求項 2】

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 5】



10

[式(3)中、Rは、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、メソ-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、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-フラン-1-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、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、2, 3', 3, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、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、及び4, 4'-[p-チオビス(フェニレン-スルファニル)]ジフタル酸無水物からなる群から選択される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個の基を示し、mは、1~100000の数を示す。]

20

30

40

【請求項 3】

前記Rが、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、メソ-1, 2, 3, 4-ブタ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-フラン-1-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、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',

50

4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 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、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び4, 4'-[p-チオビス(フェニレンスルファニル)]ジフタル酸無水物からなる群から選択される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価の基である請求項2に記載のポリアミック酸。

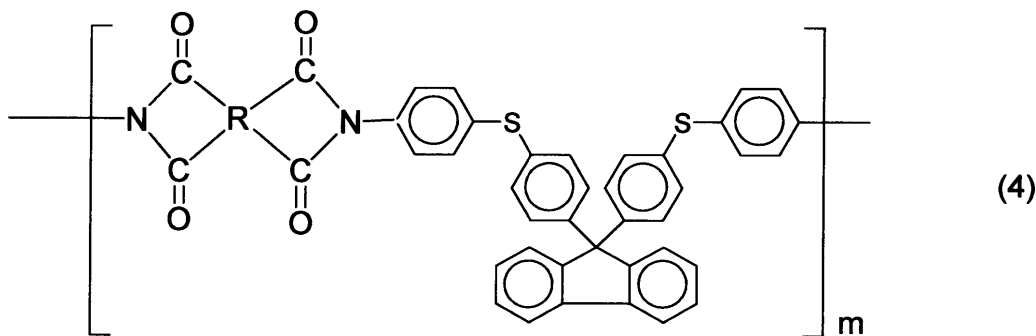
【請求項4】

前記Rが、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、メソ-1, 2, 3, 4-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、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、2, 3', 3, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、及び4, 4'-[p-チオビス(フェニレンスルファニル)]ジフタル酸無水物からなる群から選択される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価の基である請求項2に記載のポリアミック酸。

【請求項5】

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6】



[式(4)中、Rは、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、メソ-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、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-ジオキサ-3-フラン-1-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、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、2, 3', 3, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、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-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンービス(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、及び4, 4'-[p-チオビス(フェニレンースルファニル)]ジフタル酸無水物からなる群から選択される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価の基を示し、mは、1~100000の数を示す。]

【請求項6】

前記Rが、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、メソ-1, 2, 3, 4-ブタ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-フラン-1-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノント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、2, 3', 3, 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、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び4, 4'-[p-チオビス(フェニレンースルファニル)]ジフタル酸無水物からなる群から選択される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価の基である請求項5に記載のイミド化重合体。

【請求項7】

前記Rが、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、メソ-1, 2, 3, 4-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、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、2, 3', 3, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、及び4, 4'-[p-チオビス(フェニレンースルファニル)]ジフタル酸無水物からなる群から選択される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価の基である請求項5に記載のイミド化重合体。

【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】

10

20

30

40

50

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。

10

【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】

20

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。

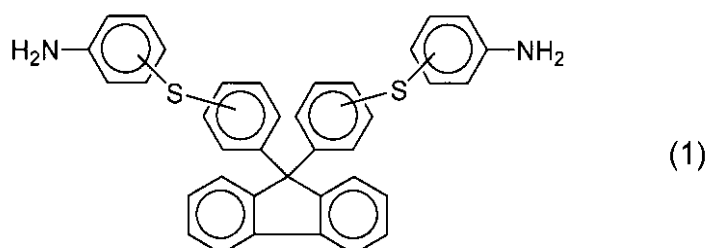
【課題を解決するための手段】

【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. 下記一般式（1）で示されるジアミン化合物。

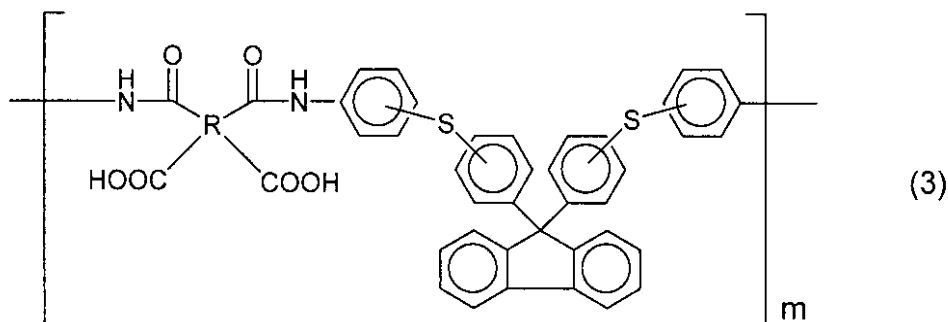
【化4】



30

2. 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5】



40

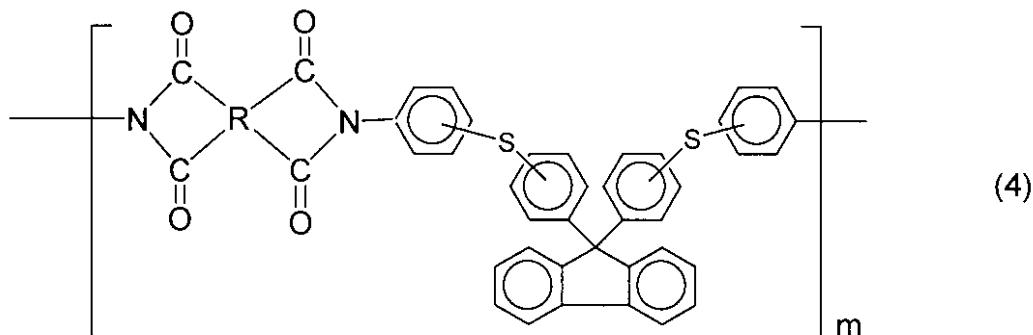
〔式（3）中、Rは、4価の脂肪族基、4価の脂環族基又は4価の芳香族基を示し、mは

50

、1～100000の数を示す。]

3. 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6】



10

[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、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が要求される光学的用途に好適である。

20

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を有し、かつ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。

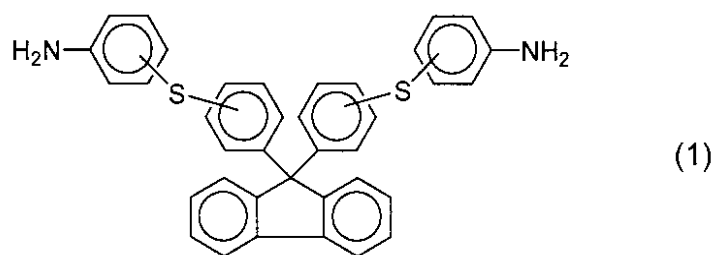
【0011】

30

I. ジアミン化合物

本発明のジアミン化合物は、フルオレン骨格と硫黄原子（スルフィド基）を分子中に有する、下記一般式(1)で示される構造を有する化合物である。フルオレン骨格と硫黄原子を分子中に有することにより、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7】



40

2つのスルフィド基の置換位置はそれぞれ、フルオレン骨格の9位に置換したフェニル基のp-位と、フタル酸二無水物の4位であることが好ましい。

【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。

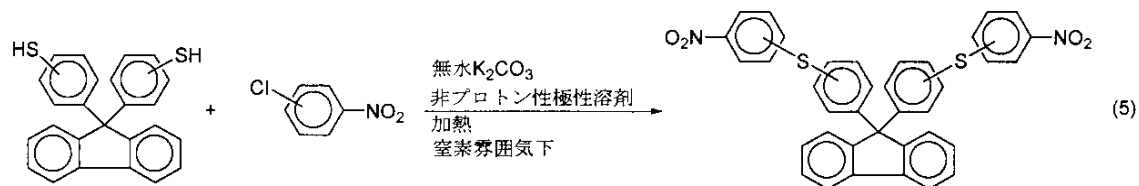
工程1：ジニトロ化合物の製造

非プロトン性極性溶剤中、無水炭酸カリウムと9,9'-ビス(4-メルカプトフェニ

50

ル)フルオレンとを反応させ、系中で9, 9'-ビス(4-メルカプトフェニル)フルオレンのカリウム塩を合成する。そこに、p-クロロニトロベンゼンを添加することにより、一般式(5)で示されるジニトロ化合物を製造することができる。尚、フルオレ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。また、フルオレン誘導体は市販品として入手することもできる。

【化8】

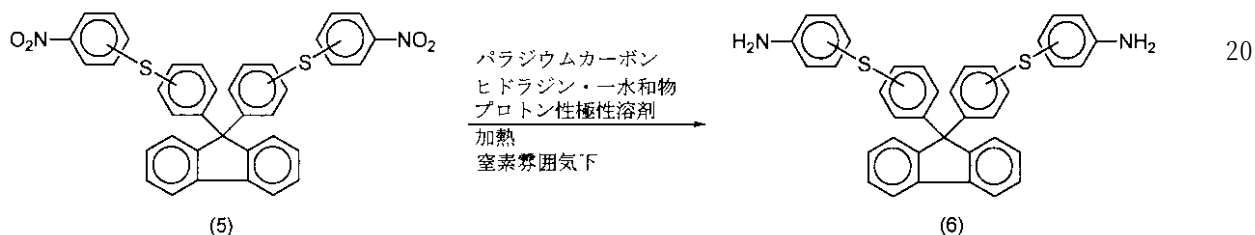


【0013】

工程2：ジアミン化合物の製造

プロトン性極性溶剤中、パラジウムカーボンとヒドラジン・一水和物を使用して、工程1で合成したジニトロ化合物(5)を還元することにより、一般式(6)で示されるジアミン化合物を製造することができる。

【化9】

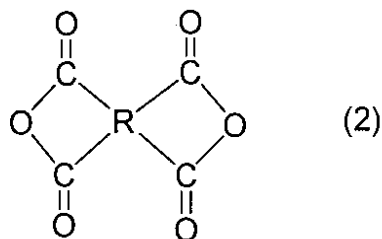


【0014】

I I. ポリアミック酸

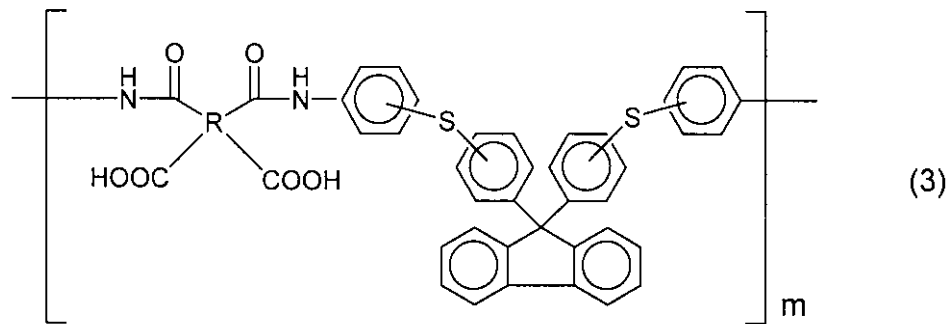
本発明のポリアミック酸は、前記本発明のジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを重縮合反応させて得られる重合体であり、好ましくは下記一般式(2)

【化10】



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 1】



10

【0015】

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、10～10000であることが好ましい。

【0016】

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硬化物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。

20

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

30

40

【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、2, 3', 3, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタ

50

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、2, 3', 3, 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)]ジフタル酸無水物等が挙げられる。

【0020】

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。

【0021】

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

10

20

30

40

50

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。

【0022】

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。

【0023】

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。

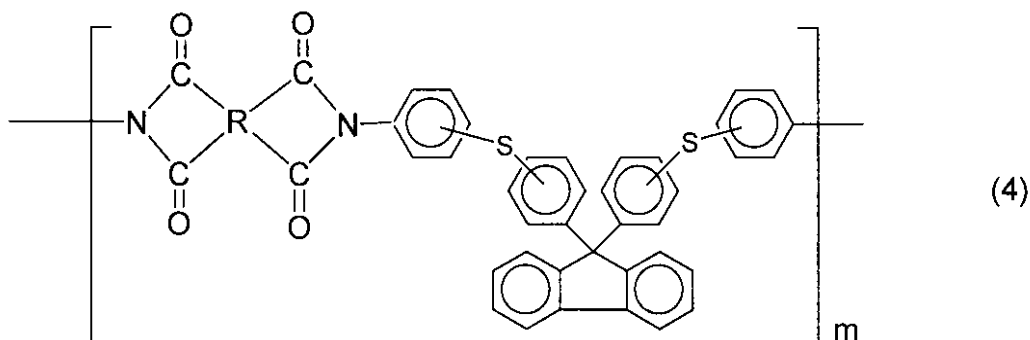
N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性有機溶媒中において、ジアミン化合物と酸二無水物とを攪拌混合することによって、本発明のポリアミック酸を溶液として得ることができる。例えば、ジアミン化合物を有機溶媒に溶解し、これに酸二無水物を加えて、攪拌混合してもよく、また、ジアミン化合物と酸二無水物との混合物を有機溶媒に加えて、攪拌混合してもよい。反応は、通常、100℃以下、好ましくは、80℃以下の温度で、常圧下に行われる。しかし、反応は、必要に応じて、加圧下又は減圧下に行ってもよい。反応時間は、用いるジアミン化合物と酸二無水物や、有機溶媒、反応温度等によって異なるが、通常、4～24時間の範囲である。

【0024】

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12】



式(4)中、R及びmは、上記一般式(3)で説明した通りである。

【0025】

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等の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。

【0026】

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】

【0027】

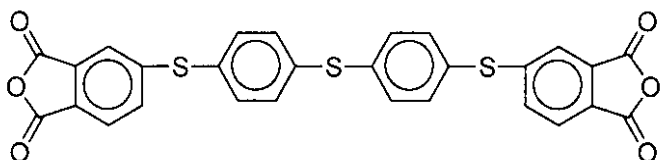
以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0028】

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13】



10

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、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。

20

【0029】

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)

30

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%

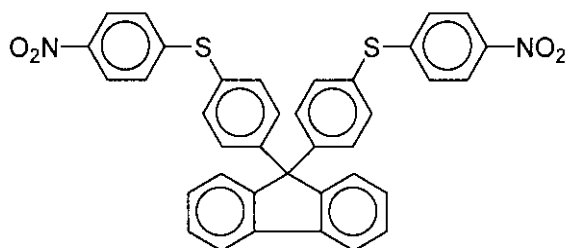
測定値 C、62.23%; H、2.97%

【0030】

実施例 1

(1) 9, 9' -ビス[4-(p-ニトロフェニル)スルファニルフェニル]フルオレンの合成

【化14】



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、無水炭酸カリウム (4.50 g, 32.56 mmol) と9, 9' -ビス(4-メルカプトフェニル)フルオレン (4.10 g, 10.72 mmol)、p-クロロニトロベンゼン (4.37 g, 27.74 mmol) そして脱水DMF (14 ml) を添加し、180℃で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/エタノール=1/1 (体積) 溶液で洗浄した。濾

50

取物は160℃で12時間乾燥させた。粗生成物はDMF／エタノール混合溶液を用いて再結晶し精製した。

収量：5.72g

収率：86%

融点：239.0℃(DSC)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3089, 3070, 1674, 1577, 1334, 1083, 836, 740

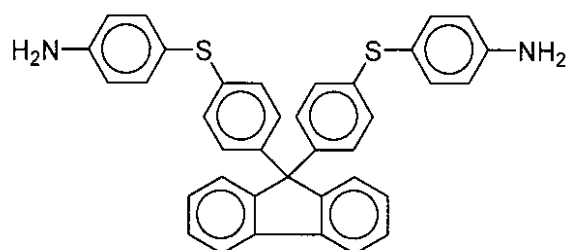
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm) : 8.04 (d, 4H), 7.84–7.78 (m, 2H), 7.46–7.38 (m, 8H), 7.34 (d, 2H), 7.28 (d, 4H), 7.18 (d, 4H)

10

【0031】

(2) 9, 9'-ビス[4-(p-アミノフェニル)スルファニルフェニル]フルオレンの合成

【化15】



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、上記(1)で合成した9, 9'-ビス[4-(p-ニトロフェニル)スルファニルフェニル]フルオレン(2.59g、4.14mmol)と脱水エタノール(26ml)、そして10%パラジウム活性炭(0.35g)、を加え、加熱還流した。その後、ヒドラジン・一水和物(26ml)を1.5時間かけ滴下し、反応液を3~24時間加熱還流した。反応液を熱濾過し、黄色の析出物を濾取しエタノールで洗浄した。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 $^{13}\text{C-NMR}$ チャート、DEPT-135°チャート及び $^1\text{H-NMR}$ チャートを図1に、及び $^1\text{H-NMR}$ (COSY)を図2に示す。

30

【0032】

収量：1.92g

収率：82%

融点：216.3℃(DSC)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3451, 3367, 3050, 3025, 1616, 1594, 1034, 825, 756

元素分析：計算値 $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$: C、78.71% ; H、4.96% ; N、4.96%

測定値 C、78.41% ; H、5.13% ; N、4.44%

【0033】

40

<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で製造した9, 9'-ビス[4-(p-アミノフェニル)スルファニルフェニル]フルオレン(2.26g、4mmol)(以下、2SDAFという)にN-メチル-2-ピロリドン(10.16g)(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(0.78g、4mmol)(以下、CBDAという)とNMP(2g)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。

【0034】

実施例3~9

50

実施例2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。

【0035】

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。

【0036】

<硬化膜の作成>

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、硬化膜を得た。

得られた実施例3、4及び9で得られたポリアミック酸を硬化させて得られた硬化膜中のイミド化重合体のIRチャートを図3に示す。

【0037】

<硬化膜の特性評価>

上記で得られた硬化膜について下記特性を評価した。結果を表1に示す。

【0038】

(1) 屈折率

Mettricon社のPC-2000型プリズムカップラーを使用して、上記で得られた硬化膜の、波長633nmにおける屈折率を測定した。

【0039】

(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、上記で得られた硬化膜の膜厚1μm当たりの波長400nm及び450nmにおける透過率(%)を測定した。

【0040】

(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、上記で得られた硬化膜の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。

【0041】

【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2	2SDAF	CBDA	1.682	>95	>95	○
実施例3	2SDAF	CHDA	1.675	>95	>95	○
実施例4	2SDAF	MBDA	1.681	>95	>95	○
実施例5	2SDAF	TCA-AH	1.671	>95	>95	○
実施例6	2SDAF	sBPDA	1.682	71	>95	○
実施例7	2SDAF	aBPDA	1.679	74	>95	○
実施例8	2SDAF	ODPA	1.681	73	>95	○
実施例9	2SDAF	3SDEA	1.726	77	>95	○
比較例1	ODA	CBDA	1.632	>95	>95	○

【0042】

表1中の略号は下記のものを表す。

2 S D A F : 9, 9' - ビス [4 - (p - アミノフェニル) スルファニルフェニル] フ
ルオレン ; 実施例 1 で製造

O D A : ビス (p - アミノフェニル) エーテル

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

C H D A : 1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物

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

T C A - A H : 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

s B P D A : 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

a B P D A : 2, 3', 3, 4' - ビフェニルスルホン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

3 S D E A : 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

【 0 0 4 3 】

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 】

【 0 0 4 4 】

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 5 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られたジアミン化合物の、¹³C - NMR (a) チャート、D E P
T - 135 ° チャート (b) 及び¹H - NMR チャート (c) である。

【 図 2 】 実施例 1 で得られたジアミン化合物の¹H - NMR (C O S Y) チャートである

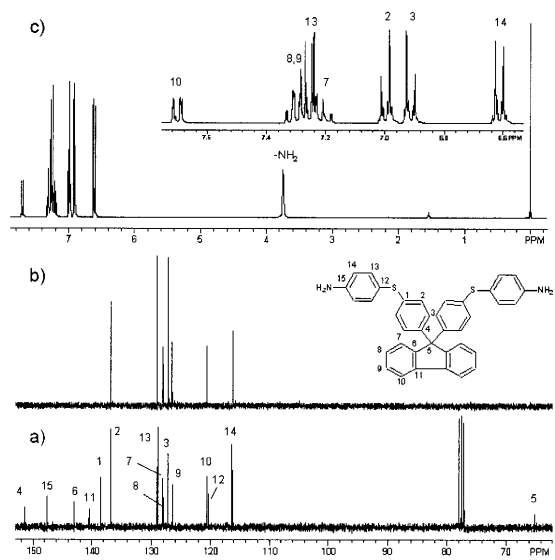
。 【 図 3 】 実施例 3、4 及び 9 で得られたイミド化重合体の I R チャートである。

10

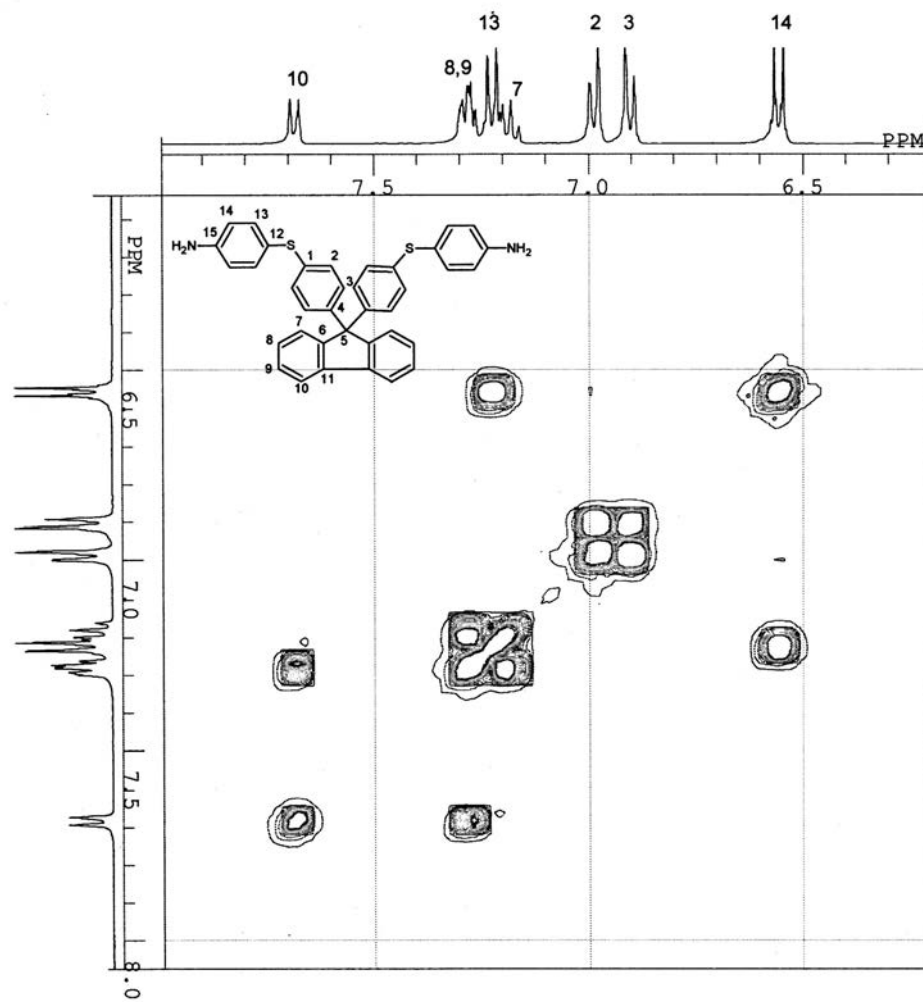
20

30

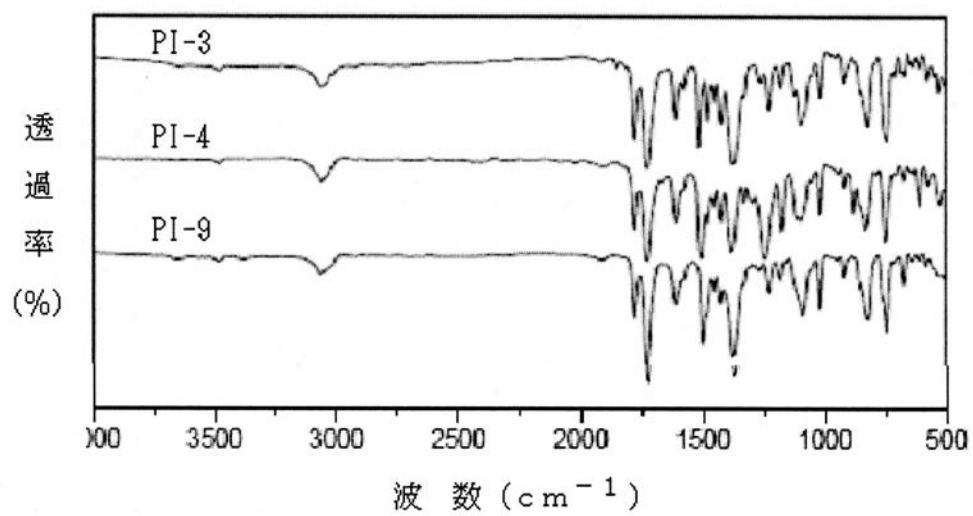
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (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 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 菊池 利充
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開2001-106761 (JP, A)
特開平10-298150 (JP, A)
特開2005-208465 (JP, A)
特開平02-129155 (JP, A)
特開昭62-108849 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 323/00
C08G 73/00
CA/REGISTRY (STN)