(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5354493号
(P5354493)
(45)発行日　平成25年11月27日(2013.11.27)　(24)登録日　平成25年9月6日(2013.9.6)

(51)Int.Cl.		F I		
C07D 237/18	(2006.01)	C07D	237/18	CSP
C08G 73/10	(2006.01)	C08G	73/10	
G02B 1/04	(2006.01)	G02B	1/04	
G02B 1/11	(2006.01)	G02B	1/10	A

請求項の数 6　(全 15 頁)

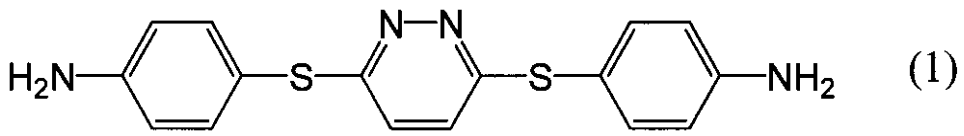
(21)出願番号　特願2009-35721(P2009-35721)
(22)出願日　平成21年2月18日(2009.2.18)
(65)公開番号　特開2010-189322(P2010-189322A)
(43)公開日　平成22年9月2日(2010.9.2)
審査請求日　平成23年12月21日(2011.12.21)

(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
(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
(74)代理人　100086759
弁理士　渡辺　喜平
(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

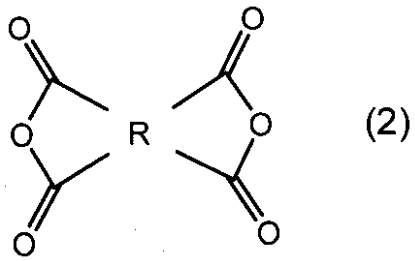
(54)【発明の名称】ジアミン化合物、それを使用して製造されるポリアミック酸及びイミド化重合体

(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。
【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】



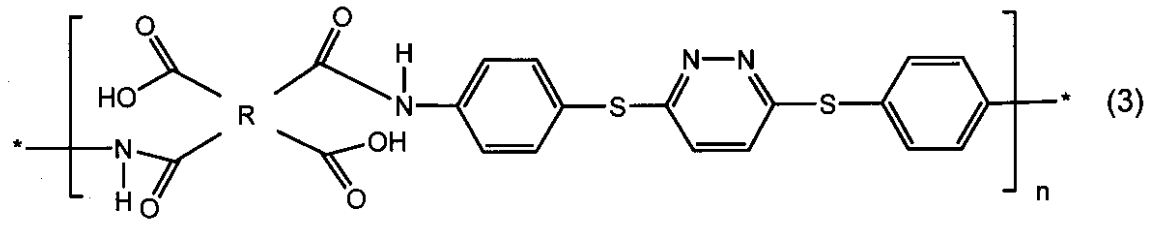
(2)

［式（２）中、Ｒは、炭素数４～２０の４価の脂肪族基、炭素数４～２０の４価の脂環族基又は炭素数６～３０の４価の芳香族基を示す。］

【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】



(3)

［式（３）中、Ｒは炭素数４～２０の４価の脂肪族基、炭素数４～２０の４価の脂環族基又は炭素数６～３０の４価の芳香族基を示し、ｎは１～１００，０００の数を示す。］

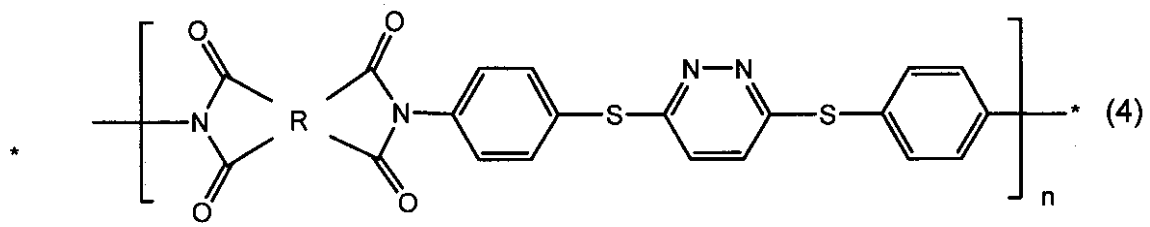
【請求項５】

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】



(4)

［式（４）中、Ｒは炭素数４～２０の４価の脂肪族基、炭素数４～２０の４価の脂環族基又は炭素数６～３０の４価の芳香族基を示し、ｎは１～１００，０００の数を示す。］

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

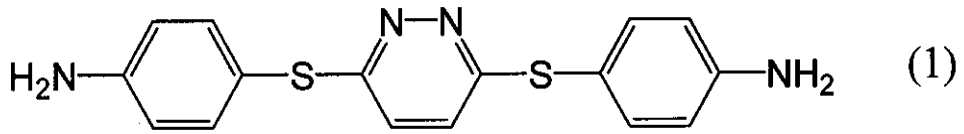
【０００１】

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。

【０００２】

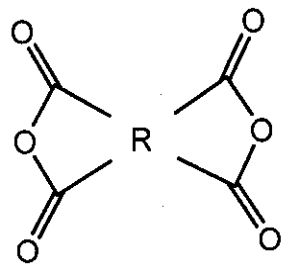
さらに、ポリイミドは耐熱性に優れるだけではなく、高強度・高弾性で機械特性にも優れ、高絶縁・低誘電で電気特性にも優れ、さらには耐薬品性、耐放射線性、難燃性にも優れている。

【０００３】
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。
【０００４】
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。
【０００５】
【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】
【０００６】
本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、１工程で合成でき、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】
【０００７】
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】



(1)

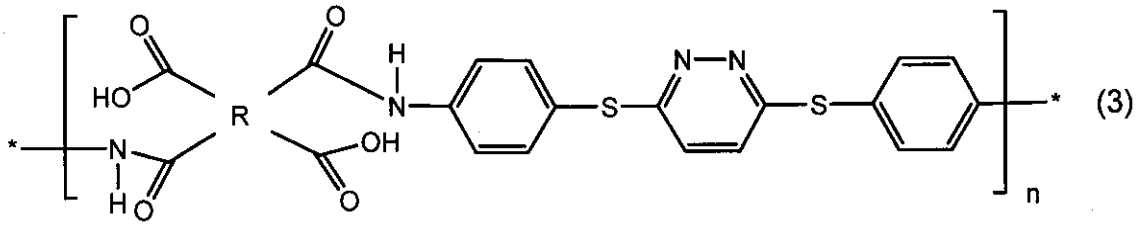
２．上記１に記載の式（１）で示されるジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物を重縮合させて得られるポリアミック酸。
３．前記テトラカルボン酸二無水物が、下記一般式（２）で示される化合物である上記２に記載のポリアミック酸。
【化６】



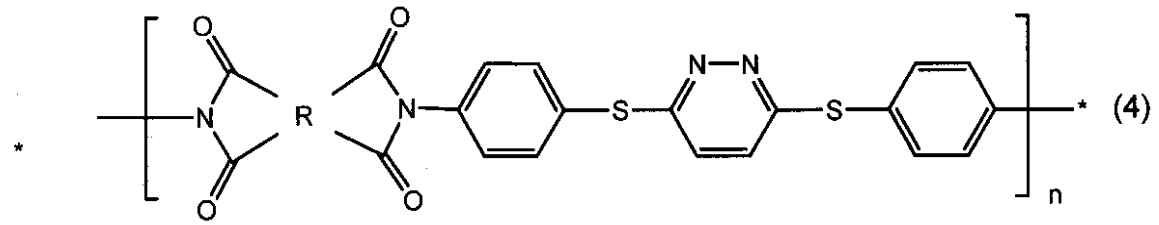
(2)

［式（２）中、Ｒは、炭素数４～２０の４価の脂肪族基、炭素数４～２０の４価の脂環族基又は炭素数６～３０の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】

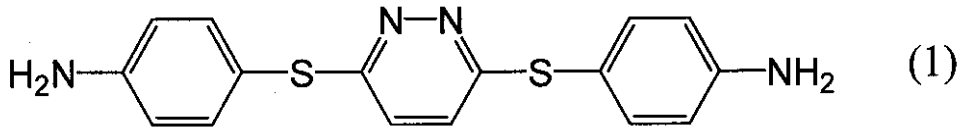


［式（３）中、Ｒは炭素数４～２０の４価の脂肪族基、炭素数４～２０の４価の脂環族基又は炭素数６～３０の４価の芳香族基を示し、ｎは１～１００，０００の数を示す。］
５．上記３又は４に記載のポリアミック酸をイミド化したイミド化重合体。
６．下記一般式（４）で示される構造を有するイミド化重合体。
【化８】



［式（４）中、Ｒは炭素数４～２０の４価の脂肪族基、炭素数４～２０の４価の脂環族基又は炭素数６～３０の４価の芳香族基を示し、ｎは１～１００，０００の数を示す。］
【発明の効果】
【０００８】
本発明の新規なジアミン化合物は、１工程で合成することができ、製造が容易である。
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、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、そして高耐熱性の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】
【０００９】
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。
【００１０】
Ｉ．ジアミン化合物
本発明のジアミン化合物は、ピリダジン骨格を有する、下記式（１）で示される構造を有する化合物である。ピリダジン骨格は、高い分極率を有する強い電子求引性基である。本発明のジアミン化合物は、ピリダジ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。また、本発明のジアミン化合物は、硫黄原子を有することにより、耐熱性に優れる。
【００１１】

【化９】

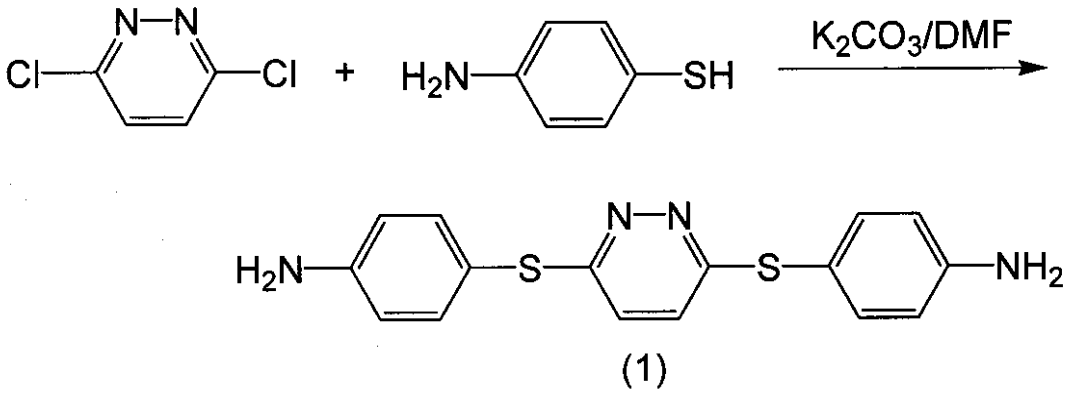


(1)

【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。製造方法の詳細は、実施例１に記載の通りであるため、ここでは省略する。

【化１０】



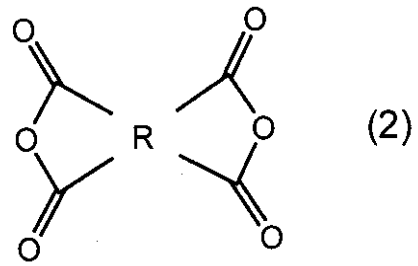
(1)

【００１３】

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１１】

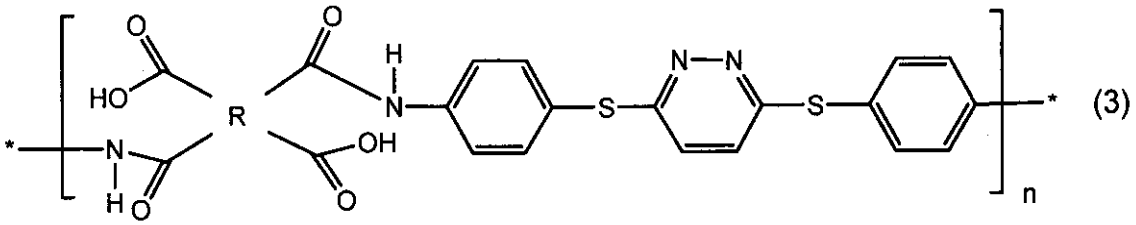


(2)

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。

【００１４】

【化１２】



(3)

【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炭素数４～２０の４価の脂肪族基、炭素数４～２０の４価の脂環族基又は炭素数６～３０の４価の芳香族基を示す。

上記一般式（３）中のｎは、１～１００，０００の数を示し、１００～１００，０００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。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^{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無水物、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、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、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。

【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’－[（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。

【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、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】

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、

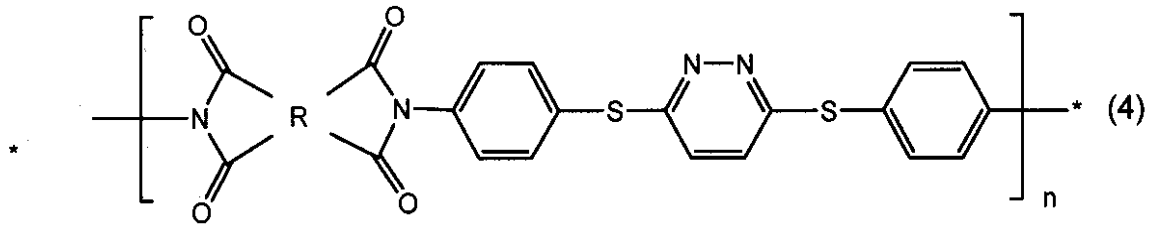
攪拌混合してもよく、また、ジアミン化合物と酸二無水物との混合物を有機溶媒に加えて、攪拌混合してもよい。反応は、通常、１００℃以下、好ましくは、８０℃以下の温度で、常圧下に行われる。しかし、反応は、必要に応じて、加圧下又は減圧下に行ってもよい。反応時間は、用いるジアミン化合物と酸二無水物や、有機溶媒、反応温度等によって異なるが、通常、４～２４時間の範囲である。

【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１３】



式（４）中、Ｒ及びｎ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。

【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】

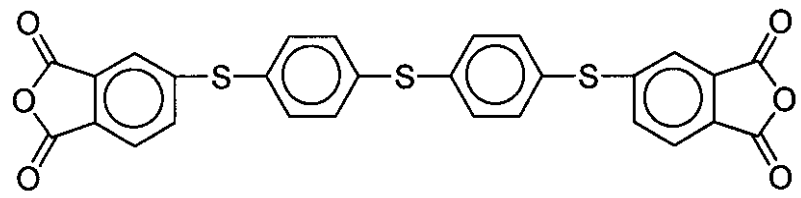
以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【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（３ＳＤＥＡ）の合成

【化１４】



【００２９】

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、加熱撹拌した。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　$C_{28}H_{14}O_6S_3$：Ｃ、６１．９８％；Ｈ、２．６０％

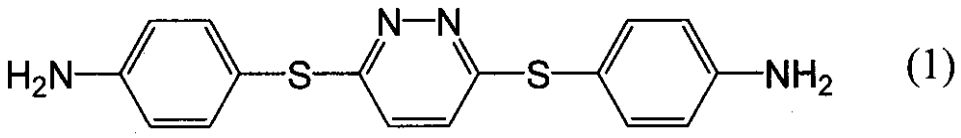
測定値　Ｃ、６２．２３％；Ｈ、２．９７％

【００３１】

実施例１

式（１）で示されるジアミン化合物［３，６－ビス（４－アミノフェニレンスルファニル）ピリダジン；ＡＰＰ］の合成

【化１５】



(1)

【００３２】

ｐ－アミノチオフェノール（８．８２ｇ、７０．４７ｍｍｏｌ）のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ；５０ｍＬ）溶液に、炭酸カリウム（１１．６８ｇ、８４５７ｍｍｏｌ）を加えた。この溶液に２，６－ジクロロピリダジン（５．００ｇ、３３．５６ｍｍｏｌ）を加えた。反応混合物を１２０℃で１２時間加熱した。反応後、得られた溶液を水に投入した。沈殿した固体を濾集し、メタノールで洗浄した。この粗固体をエタノールから再結晶して精製し、白色の結晶を得た。

収量：５．７９ｇ（５２．９％）

融点：１８９℃（ＤＳＣピーク温度）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－d_6，ｐｐｍ）：δ＝７．２１（ｄ，４Ｈ），６．８６（ｄ，２Ｈ），６．６４（ｄ，４Ｈ），５．６５（ｄ，４Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－d_6，ｐｐｍ）：δ＝１６３．６，１５１．１，１３７．３，１２５．１，１１５．３，１１１．１

元素分析：$C_{16}H_{14}N_4S_2$；（３２６．４４）

計算値：Ｃ，５８．８７；Ｈ，４．３２

実測値：Ｃ，５８．３４；Ｈ，４．３１

【００３３】

実施例１で得られたＡＰＰのＦＴ－ＩＲチャート、^{1}Ｈ　ＮＭＲチャート及び^{13}Ｃ　ＮＭＲチャートをそれぞれ図１～３に示す。

【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３，６－ビス（４－アミノフェニレンスルファニル）ピリダジン（ＡＰＰ）（４ｍｍｏｌ）にＮ－メチル－２－ピロリドン（以下、ＮＭＰという）（１０ｇ）を加え、室温で撹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）（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。

【００３５】

実施例３

３ＳＤＥＡの代わりに、４，４’－オキシジフタル酸二無水物（ＯＤＰＡ）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。

【００３６】

比較例１

ＡＰＰの代わりに、４，４’－（ｐ－フェニレンジスルファニル）ジアニリン（２ＳＰＤＡ）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。

【００３７】

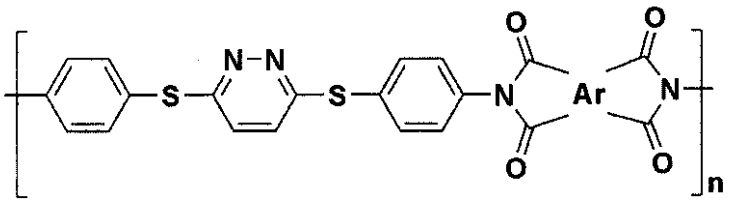
＜膜の作成＞

３インチ径３ｍｍ厚の溶融石英基板上に実施例２、３及び比較例１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５～１０μｍ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。

得られた膜中のイミド化重合体は、下記構造式で表される。

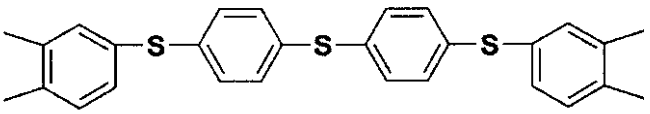
【００３８】

【化１６】

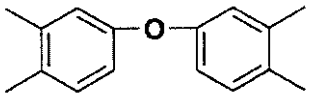


PI

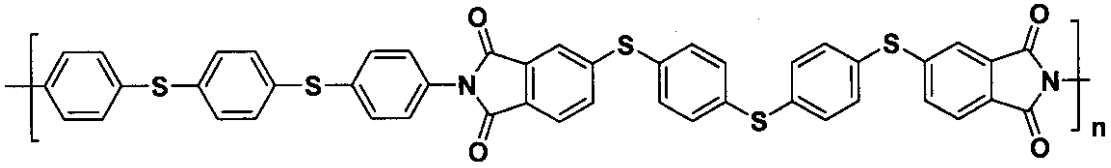
Ar:



;



3SDEA, PI-1　　ODPA, PI-2



3SDEA-2SPDA, PI-3

【００３９】

実施例２及び３で得られた膜中のイミド化重合体（それぞれＰＩ－１及びＰＩ－２で示す）のＦＴ－ＩＲチャートを図４に示す。

また、得られたイミド化重合体ＰＩ－１及びＰＩ－２の元素分析値を下記表１に示す。

【００４０】

【表１】

イミド化重合体	ポリアミック酸の固有粘度([dL/g])	元素分析			
			C(%)	H(%)	N(%)
PI-1	1.14	計算値	63.29	3.14	6.71
		実測値	63.10	3.24	6.65
PI-2	0.62	計算値	63.78	3.10	9.30
		実測値	63.19	3.08	9.24

【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。
【００４２】
（１）屈折率及び複屈折
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における屈折率と複屈折を測定した。結果を表２に示す。なおＴＥ方向とは入射する偏波のベクトルが膜表面に平行な方向であり、ＴＭ方向とは偏波面がこれに垂直な方向である。複屈折は、ＴＥ方向の屈折率からＴＭ方向の屈折率を差引いた値の絶対値Δｎで示した。また、可視領域波長における透過率を測定したグラフを図５に示す。
【００４３】
【表２】

イミド化重合体	λ_{cutoff} (nm)	膜厚 (μm)	633nmにおける屈折率及び複屈折量			
			n_{TE}	n_{TM}	n_{ave}	Δn
PI-1	407	12.0	1.7524	1.7449	1.7499	0.0075
PI-2	376	8.1	1.7252	1.7150	1.7218	0.0102
PI-3	407	7.7	1.7488	1.7407	1.7461	0.0081

【００４４】
表２の結果から、合成したポリイミドは波長６３３ｎｍでの屈折率が極めて高く、且つ複屈折量が小さいことから、優れた光学特性を有することがわかる。
【００４５】
（２）ガラス転移温度（Ｔｇ）
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。結果を表３に示す。
【００４６】
（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％及び１０％重量減少温度（$T_{5\%}$、$T_{10\%}$）を測定した。結果を表３に示す。また、加熱温度に対するイミド化重合体（ＰＩ－１及びＰＩ－２）の重量減少率のグラフを図６に示す。さらに、イミド化重合体のガラス転移温度付近のヒートフローを示すグラフを図７に示す。

【００４７】

【表３】

イミド化重合体	硫黄含量 (wt%)	フィルムの色	T_g (℃)	$T_{5\%}$ (℃)	$T_{10\%}$ (℃)
PI-1	19.20	淡黄色	196.8	435	504
PI-2	10.64	淡黄色	213.0	381	460

【００４８】

表３の結果から、本発明で得られたイミド化重合体は優れた耐熱性を有することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【００４９】

本発明のジアミン化合物は、製造が容易であり、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】

【００５０】

【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^{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。

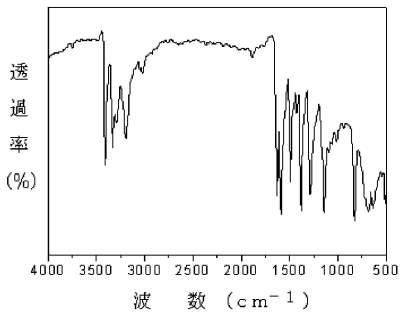
【図４】実施例２及び３で得られたイミド化重合体（ＰＩ－１及びＰＩ－２）のＦＴ－ＩＲチャートである。

【図５】実施例２、３及び比較例１で得られたイミド化重合体（ＰＩ－１～ＰＩ－３）の可視領域波長における透過率を示すグラフである。

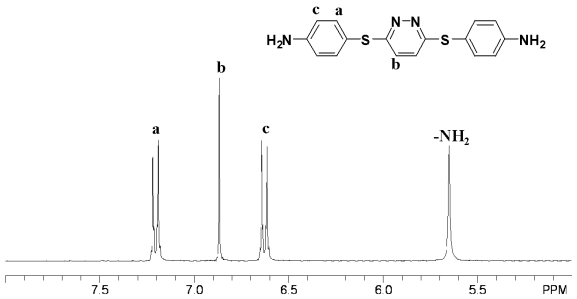
【図６】実施例２及び３で得られたイミド化重合体（ＰＩ－１及びＰＩ－２）の加熱温度に対する重量減少率を示すグラフである。

【図７】実施例２及び３で得られたイミド化重合体（ＰＩ－１及びＰＩ－２）のガラス転移温度付近のヒートフローを示すグラフである。

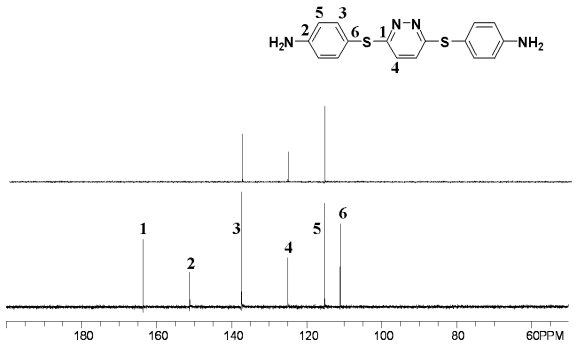
【図１】



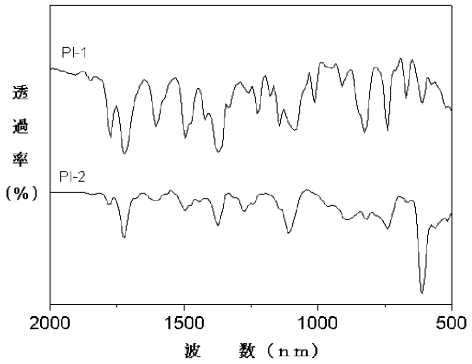
【図２】



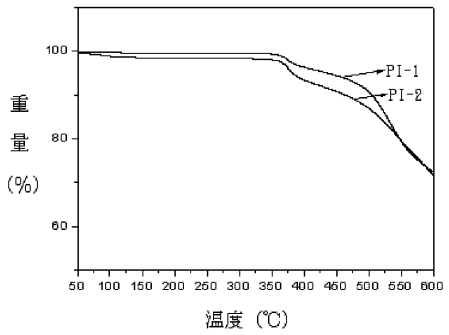
【図３】



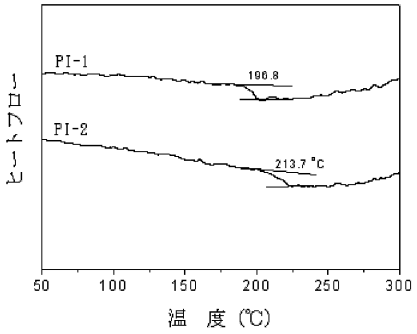
【図４】



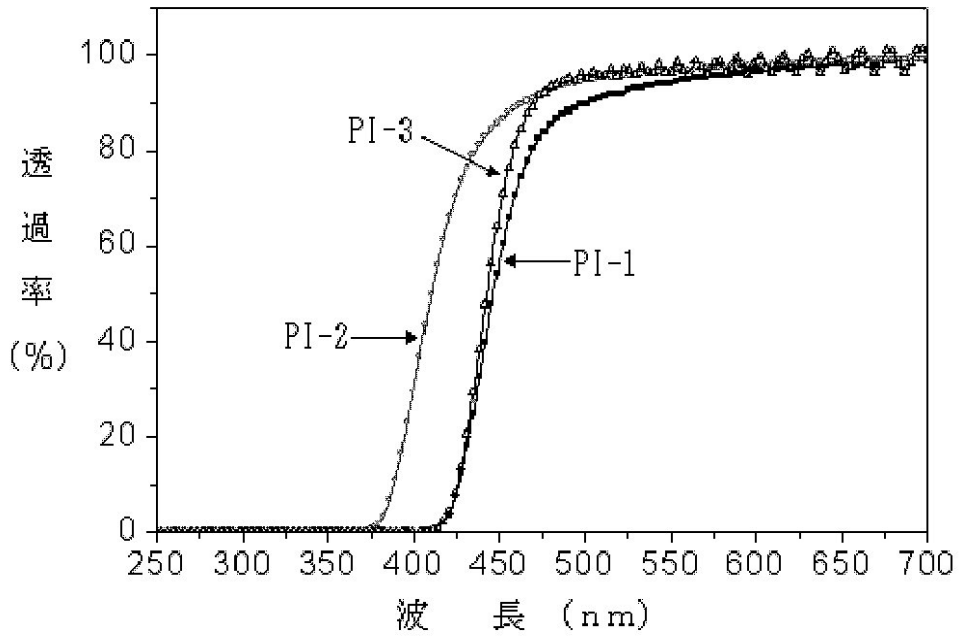
【図６】



【図７】



【図５】


100
80
60
40
20
0
透過率（%）
PI-3
PI-1
PI-2
250 300 350 400 450 500 550 600 650 700
波　長（nm）

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　ユウ　ナム　ホ
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　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　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　福井　悟

(56)参考文献　特開２００４－１３１６８４（ＪＰ，Ａ）
特表平３－５０３４０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｄ　２３７／１８
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）