

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5746320号
(P5746320)

(45) 発行日 平成27年7月8日 (2015.7.8)

(24) 登録日 平成27年5月15日 (2015.5.15)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 D 209/48 (2006.01)	C O 7 D 209/48 Z
C O 8 G 73/10 (2006.01)	C O 8 G 73/10
C O 8 L 79/08 (2006.01)	C O 8 L 79/08
C O 8 L 63/00 (2006.01)	C O 8 L 63/00 Z
C O 7 D 307/89 (2006.01)	C O 7 D 307/89 Z

請求項の数 18 (全 33 頁) 最終頁に続く

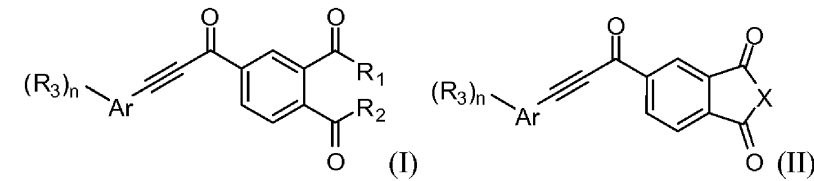
(21) 出願番号 特願2013-504288 (P2013-504288)	(73) 特許権者 512264611 ネクスラム ケミカル エイビー スウェーデン国 エスイー-223 81 ルンド スチーレヴァゲン 2 メディ コン ヴィレッジ
(86) (22) 出願日 平成23年4月15日 (2011.4.15)	(74) 代理人 100106002 弁理士 正林 真之
(65) 公表番号 特表2013-528573 (P2013-528573A)	(74) 代理人 100120891 弁理士 林 一好
(43) 公表日 平成25年7月11日 (2013.7.11)	(72) 発明者 ローセンバリ ヨーン-エリク スウェーデン国 エス-311 41 フ アルケンバーク アルグヴァゲン 12
(86) 国際出願番号 PCT/EP2011/055992	(72) 発明者 ローム ダニエル スウェーデン国 エス-226 51 ル ンド レドニングスガタン 7 最終頁に続く
(87) 国際公開番号 W02011/128431	
(87) 国際公開日 平成23年10月20日 (2011.10.20)	
審査請求日 平成26年1月24日 (2014.1.24)	
(31) 優先権主張番号 10193811.6	
(32) 優先日 平成22年12月6日 (2010.12.6)	
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	
(31) 優先権主張番号 10160198.7	
(32) 優先日 平成22年4月16日 (2010.4.16)	
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	

(54) 【発明の名称】 新規な架橋剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) または式 (II) の化合物、
【化 1】



(式中、

「Ar」はアリールまたはヘテロアリールであり；
R1およびR2は、独立に、OH、ハロ、OC1-C8アルキル、NH2、NHC1-8アルキル、N(C1-8アルキル)2(この式において、前記アルキルは同じであってもよいし異なってもよい)、OC(O)C1-8アルキル、OC0-1アルキレンフェニル、およびNHCO-1アルキレンフェニルからなる群から選択され；
R3は、C1-4アルキル、OC1-4アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C1-4フルオロアルキルからなる群から選択され、「n」が2以上である場合には、各R3はそれぞれ独立に前記群から選択され；

置換基(複数可)R3は、「Ar」のいずれの置換可能な原子(複数可)に連結されていてもよく；

「 n 」は0（ゼロ）～5の整数であり；

「 X 」は、O（酸素）、NH、N - フェニル、N - ベンジル、およびN - C 1 - 8アルキルからなる群から選択される）。

【請求項2】

「 Ar 」はフェニル、ナフチル、チオフェニルまたはフラニルである、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

「 Ar 」はフェニルである、請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

整数「 n 」は0または1以上であり、 R_3 は、メチル、メトキシ、ニトロ、およびトリフルオロメチルからなる群から選択され、「 n 」が2以上である場合には、各 R_3 はそれぞれ独立に前記群から選択される、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の化合物

10

【請求項5】

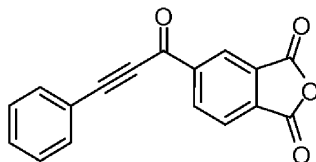
前記化合物は、式（II）の化合物であり、「 X 」はO（酸素）である、または前記化合物は、式（I）の化合物であり、 R_1 および R_2 は、OH、クロロ、およびOC 1 - C 8アルキルから選択される、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】

前記化合物は、

【化2】

20



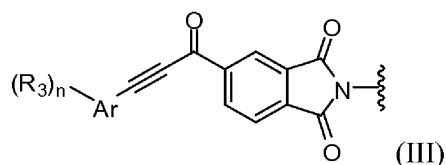
である、請求項5に記載の化合物。

【請求項7】

式（III）の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミド

【化3】

30



（式中、波線は、前記オリゴイミドまたはポリイミドへの結合点を示し、「 Ar 」、「 n 」、および R_3 は、請求項1から請求項5のいずれか1項における意味と同じ意味を有する）。

【請求項8】

前記オリゴイミドまたはポリイミドは、

ピロメリト酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、2,2-ビス-[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-プロパン二無水物、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'-テトラカルボキシビフェニル二無水物、4,4',5,5'-スルホニルジフタル酸二無水物、および5,5'-(ペルフルオロプロパン-2,2-ジイル)ビス(イソベンゾフラン-1,3-ジオン)からなる群から選択される芳香族二無水物の少なくとも1つの残基と、

40

4,4'-オキシジアニリン、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、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、メチレンジアニリン、および3,4'-オキシジアニリンからなる群から選択される芳香族ジアミンの少なくとも1つの残基とを含む、請求項7に記載のオリゴイミドまたはポリイミド。

50

【請求項 9】

$1,000 \sim 20,000$ の数平均分子量を有する、または $1,000 \sim 200,000$ の重量平均分子量を有する、請求項 7 または請求項 8 に記載のオリゴイミドまたはポリイミド。

【請求項 10】

請求項 7 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載のオリゴイミドもしくはポリイミドと、さらなるポリマー、少なくとも 1 つの充填剤、強化材、色素、および / または可塑剤とを含み、前記オリゴイミドまたはポリイミドは、少なくとも 10 重量%に相当する量で存在し、および / または前記オリゴイミドまたはポリイミドは、90 重量%以下に相当する量で存在する、組成物。

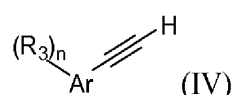
10

【請求項 11】

「X」が O (酸素) である請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の式 (II) の化合物を製造する方法であって、

無水トリメリット酸塩化物を、式 (IV) の化合物

【化 4】



(式中、「Ar」、整数「n」および R3 は、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項における意味と同じ意味を有する)

20

と反応させる工程を含む、方法。

【請求項 12】

得られた式 (II) の化合物を酢酸の存在下で再結晶化する工程をさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 7 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載のオリゴイミドもしくはポリイミドであって、前記オリゴイミドもしくはポリイミドは、前記オリゴイミドもしくはポリイミドを加熱することにより、硬化されたものである、物品。

【請求項 14】

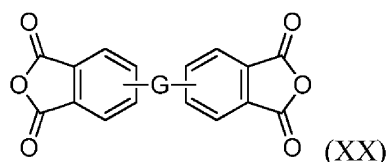
オリゴイミドまたはポリイミドであって、

30

請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の化合物と、

ピロメリット酸二無水物および一般式 (XX) の芳香族二無水物

【化 5】



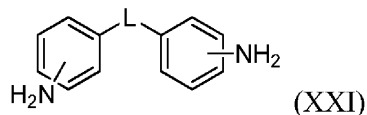
(式中、「G」は、直接の結合、またはカルボニル基、メチレン基、スルホン基、スルフィド基、エーテル基、 $-C(O)-$ フェニレン $-C(O)-$ 基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、3-オキシフェノキシ基、4-オキシフェノキシ基、4'-オキシ-4-ビフェノキシ基、および 4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]フェノキシ基からなる群から選択される二価基を表し；「G」は、前記イソベンゾフラン-1,3-ジオン残基の中の、それぞれ 4 位または 5 位および 4' 位または 5' 位に連結されている)

40

からなる群から選択される芳香族二無水物と、

1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、および一般式 (XXI) の芳香族ジアミン

【化 6】



(式中、

前記アミノ基は、前記ベンゼン残基の中のいずれの置換可能な炭素原子に連結されていてもよく、

「L」は、直接の結合、または - O -、- S -、- C (O) -、- C (C H ₃) ₂ -、- C (C F ₃) ₂ -、- C H ₂ -、3 - オキシフェノキシ基、4 - オキシフェノキシ基、4' - オキシ - 4 - ビフェノキシ基、および 4 - [1 - (4 - オキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェノキシ基からなる群から選択される部分である)

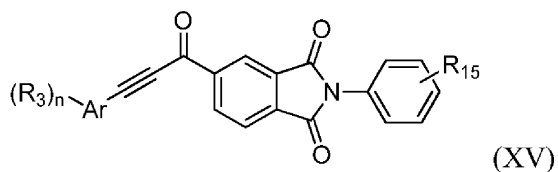
からなる群から選択される芳香族ジアミンと

の共重合によって得ることができる、オリゴイミドまたはポリイミド。

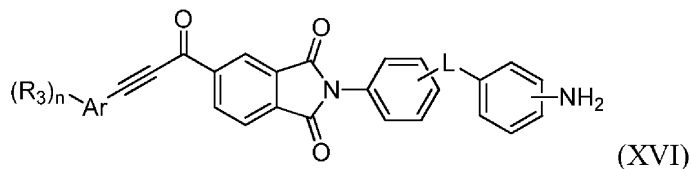
【請求項 15】

式 (X V) または式 (X V I) の化合物

【化 7】



【化 8】



(式中、

「Ar」はアリールまたはヘテロアリールであり；

「n」は 0 (ゼロ) ~ 5 の整数であり；

R 3 は、C 1 - 4 アルキル、O C 1 - 4 アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C 1 - 4 フルオロアルキルからなる群から選択され、「n」が 2 以上である場合には、各 R 3 はそれぞれ独立に前記群から選択され、；

R 1 5 は、O H、N H 2、C O O H、C (O) O C 1 - 8 アルキル、または C (O) C 1 であり、式 (X V) の示されたベンゼン残基のいずれかの置換可能な炭素原子に連結されており；

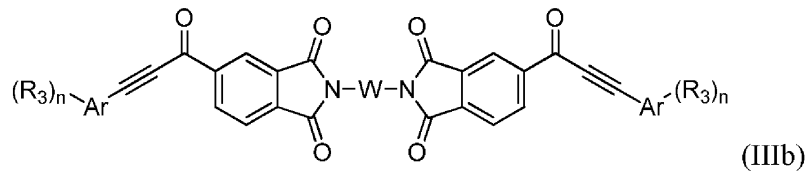
「L」は、直接の結合、または - O -、- S -、- C (O) -、- C (C H ₃) ₂ -、- C (C F ₃) ₂ -、- C H ₂ -、3 - オキシフェノキシ基、4 - オキシフェノキシ基、4' - オキシ - 4 - ビフェノキシ基、および 4 - [1 - (4 - オキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェノキシ基からなる群から選択される部分であり；

式 (X V I) の「L」および N H 2 基は、それぞれ、式 (X V I) のそれぞれの示されたベンゼン残基のいずれかの置換可能な炭素原子に連結されている) 。

【請求項 16】

式 (I I I b) の誘導体

【化 9】



(式中、

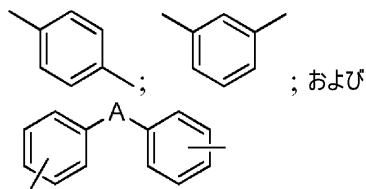
「Ar」はアリールまたはヘテロアリールであり；

「n」は0（ゼロ）～5の整数であり；

R3は、C1 - 4アルキル、OC1 - 4アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C1 - 4フルオロアルキルからなる群から選択され、「n」が2以上である場合には、各R3はそれぞれ独立に前記群から選択され、；

「W」は、

【化 10】



(式中、「A」は、直接の結合、または - O -、- S -、- C (O) -、- C (C H ₃)₂ -、- C (C F ₃)₂ -、- C H ₂ -、3 - オキシフェノキシ基、4 - オキシフェノキシ基、4' - オキシ - 4 - ビフェノキシ基、および 4 - [1 - (4 - オキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェノキシ基からなる群から選択される部分である) からなる群から選択されるラジカルである) 。

【請求項 17】

「Ar」はフェニルであり、整数「n」は0である、請求項 16 に記載の誘導体。

【請求項 18】

請求項 16 または請求項 17 のいずれか 1 項に記載の誘導体と、請求項 7 から請求項 9 および請求項 14 のいずれか 1 項に記載のオリゴイミドもしくはポリイミド、および / または非アセチレン性オリゴイミドまたはポリイミドとを含む組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素 - 炭素三重結合を含む、オリゴイミドおよびポリイミド用の新規な架橋可能な末端封鎖剤（エンドキャッピング剤、end - capper）に関する。さらに、本発明は、このような新規な架橋可能な末端封鎖剤の残基を含む化合物、例えば末端封鎖されたオリゴイミドまたはポリイミドに関する。本発明は、このオリゴイミドまたはポリイミドを含む物品（article）であって、このオリゴイミドまたはポリイミドは、任意に、それを加熱することにより架橋されている、物品にも関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーは、他の材料、例えば金属に対する置換材料として長い間使用されてきた。ポリマーは、軽量材料であるという長所を有し、ポリマーは成形が比較的容易である。しかしながら、ポリマーは、典型的には、金属と比較してより低い機械的強度しか有しない。さらに、ポリマーは耐熱性がより低い。

【0003】

耐久性のあるポリマーに対する必要性は、芳香族ポリイミドの開発につながった。ポリイミドはイミド結合を含むポリマーである。芳香族ポリイミドは、典型的には、芳香族カルボン酸二無水物モノマー、例えばピロメリト酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸

10

20

30

40

50

無水物、2, 2 - ビス - [4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル] - プロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物または 3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシビフェニル二無水物と、芳香族ジアミンモノマー、例えば 4, 4' - オキシジアニリン、1, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ジアミノベンゼン、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、メチレンジアニリンまたは 3, 4' - オキシジアニリンとの縮合によって合成される。

【0004】

ピロメリト酸二無水物および 4, 4' - オキシジアニリンの縮合によって得られるポリイミドは、とりわけ、商標 Vespel (登録商標) および Meldin (登録商標) として販売されている。それらは軽量で柔軟性のある材料であり、かつそれらは、熱および化学物質に対して良好な耐久性を有する。

10

【0005】

さらに、熱硬化したポリイミドは、特有の良好な特性、例えば磨耗および摩擦特性、良好な電気特性、耐放射線性、良好な極低温安定性ならびに良好な難燃特性を有する。それゆえ、熱硬化したポリイミドは、フレキシブルケーブル用にエレクトロニクス産業で、磁石ワイヤー上の絶縁フィルムとして、および医療用チューブ用に、使用される。ポリイミド材料は、高温または低温に曝露される応用例でも使用される。なぜなら、構造部にとって良好な温度特性は機能にとって必須だからである。

【0006】

20

航空機および航空宇宙用途において使用するための、機械的特性を保ちながらポリイミドの加工性を改善する必要性は、架橋技術の導入につながった。ポリマー鎖は架橋されるので、ポリマー鎖は短くてもよく、一方で、機械的特性は維持されるかまたはさらに改善される。より短いポリマー鎖は、より加工しやすいという長所を有する。なぜなら、ポリマー溶融物の粘度がより低いからである。

【0007】

このような架橋技術の例としては、ビスマレイミド類およびナジミド系 PMR 樹脂が挙げられる。これらは、250 付近の温度で硬化を起こす。しかしながら、このような熱硬化したポリイミドは、200 を超える温度での長期の曝露の際の酸化的分解に耐えないであろう。なぜなら、架橋部分が、オリゴイミド単位と比較して劣る熱安定性しか有しないからである。

30

【0008】

熱安定性を改善する試みとして、フェニルエチニル置換芳香族種を反応性部分として含有する熱硬化したポリイミドが開発された。

【0009】

特許文献 1 は、フェニルエチニル末端イミドオリゴマー (PETI) を開示する。このようなオリゴマーは、最初に二無水物 (複数可) および過剰のジアミン (複数可) からアミノ末端アミド酸オリゴマーを調製し、その後、得られたアミノ末端アミド酸オリゴマーをフェニルエチニルフタル酸無水物 (PEPA) で末端封鎖することにより調製されてもよい。このアミド酸オリゴマーは、その後、対応するイミドオリゴマーへと脱水される。

40

【0010】

加熱の際に、この三重結合は反応して、当該末端封鎖されたポリイミドを架橋し、これによりその耐熱性および機械的強度をさらに改善することになる。特許文献 1 に開示されているとおり、PETI を硬化するために少なくとも 350 への加熱が必要である。

【0011】

しかしながら、いくつかの応用例については、高い硬化温度は、問題と考えられる可能性がある。例えば、350 未満の溶融温度を有するフレキシブルなポリイミドフィルムの特性 (例えば、熱膨張係数) は、架橋によって改善する可能性がある。しかしながら、架橋を開始するために必要とされる高温 (350 を超える) は、加工を不可能にする可能性がある。

50

【 0 0 1 2 】

硬化温度を低くしてもよい場合なら、溶液からフィルムが形成されてもよい。その後、乾燥工程の間に、フィルムを溶融させることなくフィルムを加熱することにより、硬化が開始されてもよい。

【 0 0 1 3 】

P E P A の代替として、エチニルフタル酸無水物 (E P A) も、ポリイミドにおける架橋剤として使用されてきた (非特許文献 1)。E P A を含むポリイミドはいくらか低い温度で、すなわち約 2 5 0 で架橋されうるが、このイミドは他の欠点を有している。フェニルエチニル基をエチニル基に交換したことは、所望の硬化機構以外の反応経路、例えば鎖伸長、が有利になるということを暗示する。結果として、E P A は、低温硬化性末端封鎖剤としての、P E P A の置き換え物としての幅広い使用を見出していない。さらに、E P A の製造は保護基の化学を必要とし、これは、E P A の商業的潜在性を阻む。

10

【 0 0 1 4 】

特許文献 2 は、上で論じた高い硬化温度という短所に対処し、硬化促進剤としての硫黄または有機硫黄誘導体の使用によって、P E T I の硬化温度が低くなる可能性があるということを開示する。しかしながら、このような促進剤の導入は他の短所を抱える。特に、硬化は、架橋よりもむしろ鎖伸長を生じる。なぜなら、2 つのエチニル基が 1 つの硫黄ラジカルと反応して、最終的にチオフェン構造を形成するからである。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 1 5 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 5 , 5 6 7 , 8 0 0 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 , 3 4 4 , 5 2 3 号明細書

【 非特許文献 】

【 0 0 1 6 】

【 非特許文献 1 】 H e r g e n r o t h e r , P . M . , 「 A c e t y l e n e - t e r m i n a t e d I m i d e O l i g o m e r s a n d P o l y m e r s T h e r e f r o m 」 , P o l y m e r P r e p r i n t s , A m . C h e m . S o c , 1 9 8 0 年、第 2 1 巻、第 1 号、8 1 - 8 3 頁

【 発明の概要 】

30

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 7 】

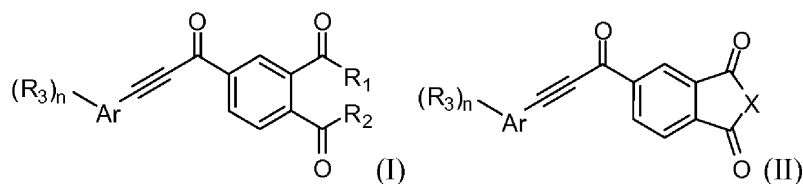
従って、ポリイミドおよびオリゴイミドにおける P E P A および E P A を置き換えるための、上記の不備を克服する代替の架橋モノマーに対するニーズが、当該技術分野内に存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 8 】

その結果として、本発明は、式 (I) または式 (I I) の化合物

【 化 1 】



40

(式中、

「 A r 」 はアリールまたはヘテロアリールであり；

R 1 および R 2 は、独立に、O H、ハロ、O C 1 - C 8 アルキル、N H 2、N H C 1 - 8 アルキル、N (C 1 - 8 アルキル) 2 (この式において、当該アルキルは同じであってもよいし異なってもよい)、O C (O) C 1 - 8 アルキル、O C 0 - 1 アルキレンフェニル、および N H C 0 - 1 アルキレンフェニルからなる群から選択され；

50

R₃は、「n」が2以上である場合、独立に、C₁-4アルキル、OC₁-4アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁-4フルオロアルキルからなる群から選択され；

置換基（複数可）R₃は、「Ar」のいずれの置換可能な原子（複数可）に連結されていてもよく；

「n」は0（ゼロ）～5の整数であり；

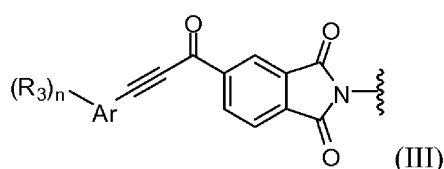
「X」は、O（酸素）、NH、N-フェニル、N-ベンジル、およびN-C₁-8アルキルからなる群から選択される）

を提供することにより、上記の当該技術分野の不備および短所のうちの1以上を、単独にまたはいずれかの組み合わせで、軽減、緩和、解消または回避しようとする。このような化合物の好ましい例は、5-（3-フェニルプロパ-2-イノイル）イソベンゾフラン-1,3-ジオンである。

10

【0019】

本発明の別の態様は、式（III）の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミド、
【化2】



（式中、

20

波線は、当該オリゴイミドまたはポリイミドへの結合点を示し；

「Ar」はアリールまたはヘテロアリールであり；

R₃は、「n」が2以上である場合、独立に、C₁-4アルキル、OC₁-4アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁-4フルオロアルキルからなる群から選択され；

置換基（複数可）R₃は、「Ar」のいずれの置換可能な原子（複数可）に連結されていてもよく；

「n」は0（ゼロ）～5の整数である）

に関する。典型的には、このようなオリゴイミドまたはポリイミドは、ピロメリト酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、2,2-ビス-[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-プロパン二無水物、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'-テトラカルボキシビフェニル二無水物、4,4',5,5'-スルホニルジフタル酸二無水物、および5,5'-(ペルフルオロプロパン-2,2-ジイル)ビス(イソベンゾフラン-1,3-ジオン)からなる群から選択される芳香族二無水物の少なくとも1つの残基、ならびに4,4'-オキシジアニリン、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、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、メチレンジアニリン、および3,4'-オキシジアニリンからなる群から選択される芳香族ジアミンの少なくとも1つの残基を含む。当該オリゴイミドまたはポリイミドは、約1,000～20,000、例えば約2,500～10,000の数平均分子量をさらに有してもよい。さらに、このオリゴイミドまたはポリイミドは、1つまたは2つの式（III）の残基、それぞれ1～19、20～200、または200を超える上記芳香族ジアミンおよび芳香族二無水物の残基を含んでもよい。

30

40

【0020】

本発明の別の態様は、このようなオリゴイミドまたはポリイミドを含む組成物に関する。このような組成物は、さらなるポリマー、および/または少なくとも1つの充填剤、強化材、色素、および/または可塑剤を含んでもよい。典型的には、当該組成物は、少なくとも10重量%の当該オリゴイミドまたはポリイミドを含む。

【0021】

本発明の別の態様は、エポキシ樹脂を固める（harden）ための、式（I）または式（II）の化合物の使用に関する。さらに、本発明の一態様は、式（I）または式（I

50

I) の化合物を用いてエポキシ樹脂を固めることによって得ることができる、固められたエポキシ樹脂に関する。加えて、本発明の一態様は、エポキシ樹脂を固める方法に関する。このような方法は、式 (I) または式 (II) の化合物をエポキシ樹脂と混合する工程を含む。その後、得られた混合物は加熱されてもよい。

【0022】

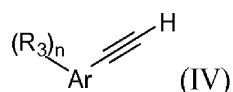
本発明の別の態様は、式 (I) もしくは式 (II) の化合物の残基を含む、オリゴイミドもしくはポリイミドまたはエポキシ樹脂を含む物品に関する。このオリゴイミドもしくはポリイミドまたはエポキシ樹脂は、好ましくは、それを加熱することにより、硬化されている。

【0023】

本発明の別の態様は、上で開示された式 (II) の化合物であって、「X」が O (酸素) である化合物を製造する方法に関する。このような方法は、

無水トリメリット酸塩化物を式 (IV) の化合物

【化3】



(式中、

「Ar」はアリールまたはヘテロアリールであり；

R3 は、「n」が2以上である場合、独立に、C1 - 4アルキル、OC1 - 4アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C1 - 4フルオロアルキルからなる群から選択され；

置換基 (複数可) R3 は、「Ar」のいずれの置換可能な原子 (複数可) に連結されていてもよく；

「n」は0 (ゼロ) ~ 5 の整数である)

と反応させる工程

を含む。トリメリット酸無水物と式 (IV) の化合物との間の反応は、パラジウムを含む化合物および銅を含む化合物の存在下で実施されてもよい。

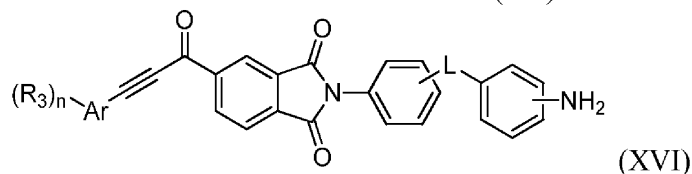
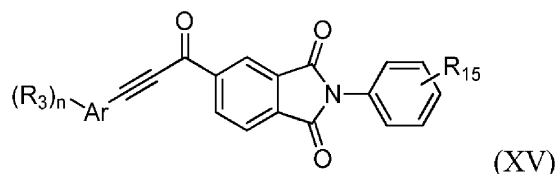
【0024】

本発明の別の態様は、式 (I) もしくは式 (II) の化合物、芳香族二無水物、および芳香族ジアミンの共重合によって得ることができるオリゴイミドまたはポリイミドに関する。

【0025】

本発明の別の態様は、式 (XV) または式 (XVI) の化合物

【化4】



(式中、

「Ar」はアリールまたはヘテロアリールであり；

「n」は0 (ゼロ) ~ 5 の整数であり；

R3 は、「n」が2以上である場合、独立に、C1 - 4アルキル、OC1 - 4アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C1 - 4フルオロアルキルからなる群から選択され；

R15 は、OH、NH2、COOH、C(O)OC1 - 8アルキル、またはC(O)C

10

20

30

40

50

1 であり、式 (X V) の示されたベンゼン残基のいずれかの置換可能な炭素原子に連結されており；

「L」は、直接の結合、または - O - 、 - S - 、 - C (O) - 、 - C (C H ₃) ₂ - 、 - C (C F ₃) ₂ - 、 - C H ₂ - 、3 - オキシフェノキシ基、4 - オキシフェノキシ基、4' - オキシ - 4 - ビフェノキシ基、および 4 - [1 - (4 - オキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェノキシ基からなる群から選択される部分であり；

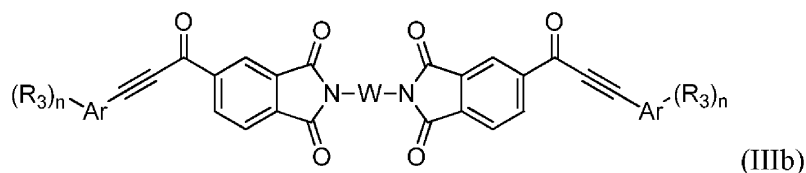
式 (X V I) の「L」および N H ₂ 基は、それぞれ、式 (X V I) のそれぞれの示されたベンゼン残基のいずれかの置換可能な炭素原子に連結されている）に関する。

【 0 0 2 6 】

10

本発明の別の態様は、式 (I I I b) の誘導体

【化 5 】



(式中、

「A r」はアリールまたはヘテロアリールであり；

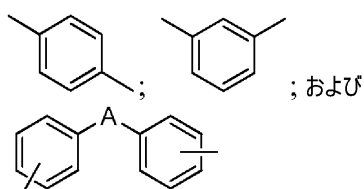
「n」は 0 (ゼロ) ~ 5 の整数であり；

20

R 3 は、「n」が 2 以上である場合、独立に、C 1 - 4 アルキル、O C 1 - 4 アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C 1 - 4 フルオロアルキルからなる群から選択され；

「W」は、

【化 6 】



30

(式中、

「A」は、直接の結合、または - O - 、 - S - 、 - C (O) - 、 - C (C H ₃) ₂ - 、 - C (C F ₃) ₂ - 、 - C H ₂ - 、3 - オキシフェノキシ基、4 - オキシフェノキシ基、4' - オキシ - 4 - ビフェノキシ基、および 4 - [1 - (4 - オキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェノキシ基からなる群から選択される部分である)

からなる群から選択されるラジカルである)

に関する。

【 0 0 2 7 】

本発明の別の態様は、式 (I I I b) の誘導体、および式 (I) もしくは式 (I I) の化合物の残基を含むオリゴイミドもしくはポリイミド、および / または非アセチレン性オリゴイミドもしくはポリイミドを含む組成物に関する。

40

【 0 0 2 8 】

本発明のさらなる有利な特徴は、従属請求項に明記されている。加えて、本発明の有利な特徴は、本願明細書に開示される実施形態で詳述される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 9 】

【図 1】E P A についての D S C サーモグラムを示す。

【図 2】P E P A についての D S C サーモグラムを示す。

【図 3】P E T A についての D S C サーモグラムを示す。

【図 4】P E T A で末端封鎖されたポリイミドについての D S C サーモグラムを示す。

50

【発明を実施するための形態】

【0030】

定義：

本願および本発明に関しては、以下の定義が適用される。

【0031】

本願明細書で使用する場合、「ハロ」または「ハロゲン」はフルオロ、クロロ、ブロモ、およびヨードを指す。

【0032】

本願明細書で使用する場合、単独で、または接尾辞もしくは接頭辞として使用される「アルキル」は、1～12個の炭素原子を有する分枝状および直鎖の両方の飽和脂肪族炭化水素基を包含することが意図されており、炭素原子の特定数が与えられている場合には、その特定数が意図されている。例えば「C1-6アルキル」は、1個、2個、3個、4個、5個または6個の炭素原子を有するアルキルを表す。アルキル基を表す特定数が整数0（ゼロ）であるとき、水素原子が、そのアルキル基の位置における置換基として意図されている。例えば、「N(C0アルキル)₂」は「NH₂」（アミノ）と等価である。

【0033】

本願明細書で使用する場合、単独で、または接尾辞もしくは接頭辞として使用される「アルキレニル」または「アルキレン」は、1～12個の炭素原子を有する直鎖飽和脂肪族炭化水素基を包含することが意図されており、炭素原子の特定数与えられている場合には、その特定数が意図されている。例えば「C1-6アルキレニル」、「C1-6アルキレン」は、1個、2個、3個、4個、5個または6個の炭素原子を有するアルキレニルまたはアルキレンを表す。アルキレニル基またはアルキレン基を表す特定数が整数0（ゼロ）であるとき、そのアルキレニル基またはアルキレン基が置換している基をつなぐための結合が意図されている。例えば、「NH(C0アルキレン)NH₂」は「NHNH₂」（ヒドラジノ）と等価である。本願明細書で使用する場合、アルキレン基またはアルキレニル基によってつながれた基は、そのアルキレン基またはアルキレニル基の最初の炭素および最後の炭素に結合されていることが意図されている。メチレンの場合は、最初の炭素および最後の炭素は同じである。例えば、「H₂N(C2アルキレン)NH₂」、「H₂N(C3アルキレン)NH₂」、「N(C4アルキレン)」、「N(C5アルキレン)」および「N(C2アルキレン)₂NH」は、それぞれ、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、ピロリジニル、ピペリジニルおよびピペラジニルと等価である。

【0034】

アルキルの例としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、およびヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0035】

アルキレンまたはアルキレニルの例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、およびブチレンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0036】

本願明細書で使用する場合、単独で、または接尾辞もしくは接頭辞として使用される「フルオロアルキル」および「フルオロアルキレン」は、対応するアルキル基およびアルキレン基の炭素のうちのいずれかに結合した水素（複数可）のうちの1個、2個、または3個がフルオロによって置き換えられている基を指す。

【0037】

フルオロアルキルの例としては、トリフルオロメチル、ジフルオロメチル、フルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2-フルオロエチルおよび3-フルオロプロピルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0038】

フルオロアルキレンの例としては、ジフルオロメチレン、フルオロメチレン、2,2-ジフルオロブチレンおよび2,2,3-トリフルオロブチレンが挙げられるが、これらに

10

20

30

40

50

限定されない。

【 0 0 3 9 】

本願明細書で使用する場合、用語「アリール」は、5～14個の炭素原子から構成される少なくとも1つの芳香環を含む環構造を指す。5個、6個、7個および8個の炭素原子を含有する環構造は、単環式芳香族基、例えばフェニルであろう。8個、9個、10個、11個、12個、13個、または14個の炭素原子を含有する環構造は、多環式、例えばナフチルであろう。この芳香環は、1以上の環位置で置換されていてもよい。用語「アリール」は、2個以上の炭素が2つの隣り合う環に共通である2以上の環式環（これらの環は「縮合環」である）を有する多環式環系であって、それら環のうちの少なくとも1つが芳香族であり、例えば、この他の環式環はシクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、および/またはアリールであってもよいものも包含する。

10

【 0 0 4 0 】

用語「ortho（オルト）」、「meta（メタ）」および「para（パラ）」は、それぞれ1, 2-, 1, 3-および1, 4-二置換ベンゼンに当てはまる。例えば、化合物名1, 2-ジメチルベンゼンおよびortho-ジメチルベンゼンは同義である。

【 0 0 4 1 】

本願明細書で使用する場合、「ヘテロアリール」は、芳香族性（例えば6個の非局在化電子）を有する少なくとも1つの環または芳香族性（例えば $4n+2$ 個の非局在化電子。ここで「 n 」は整数である）を具える少なくとも2つの共役環を有し、かつ約14個までの炭素原子を含み、かつ少なくとも1つのヘテロ原子の環員（例えば硫黄、酸素、または窒素）を有する芳香族複素環を指す。ヘテロアリール基は、単環式および二環式（例えば、2つの縮合環を有する）の系を包含する。

20

【 0 0 4 2 】

本願明細書で使用する場合、用語「置換可能な」は、水素が共有結合で結合されていてもよく、かつその水素の代わりに別の置換基が存在してもよい原子を指す。置換可能な原子の非限定的な例としては、ピリジンの炭素原子が挙げられる。ピリジンの窒素原子は、この定義によれば、置換可能ではない。

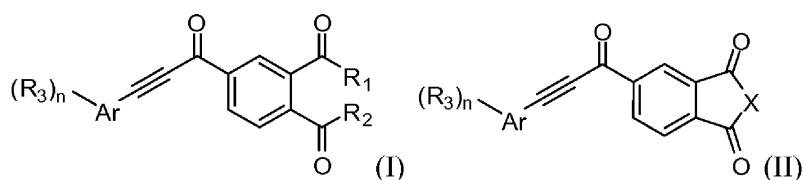
【 0 0 4 3 】

実施形態

予想しなかったことであるが、式（I）または式（II）の化合物、

30

【化7】



（式中、

「Ar」は、アリール、例えばフェニルもしくはナフチル、またはヘテロアリール、例えばチオフェニルもしくはフラニルであり；

R1およびR2は、独立に、OH、ハロ、例えばクロロ、OC1-C8アルキル、例えばOC1-C4アルキル、NH2、NH-C1-8アルキル、N(C1-8アルキル)2（この式において、当該アルキルは同じであってもよいし異なってもよい）、OC(O)C1-8アルキル、OC(O)-1アルキレンフェニル、およびNHCO-1アルキレンフェニルからなる群から選択され；

40

R3は、「n」が2以上である場合、独立に、C1-4アルキル、例えばメチル、OC1-4アルキル、例えばメトキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C1-4フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチルからなる群から選択され；

置換基（複数可）R3は、「Ar」のいずれの置換可能な原子（複数可）に連結されていてもよく；

「n」は0（ゼロ）～5の整数であり；

50

「Ar」は、「n」が0（ゼロ）である場合、非置換であり；

「X」は、O（酸素）、NH、N - フェニル、N - ベンジル、およびN - C1 - 8アルキルからなる群から選択される）

が、PETIと比較して著しく低い温度で架橋されてもよい末端封鎖されたオリゴイミドおよびポリイミドを得るための、オリゴイミドおよびポリイミド用の末端封鎖剤として使用されうる、ということが明らかになった。

【0044】

従って、1つの実施形態は、本願明細書に開示される式（I）または式（II）の化合物に関する。

【0045】

典型的には、式（I）または式（II）の化合物の残基を含むオリゴイミドおよびポリイミドは、十分に300未満、例えば約250で架橋（硬化）されてもよい。従って、このようなオリゴイミドおよびポリイミドは、EPAを含むオリゴイミドおよびポリイミドも架橋される温度で架橋されてもよい。

【0046】

しかしながら、EPAとは対照的に、式（I）または式（II）の化合物は、炭素 - 炭素三重結合に直接結合した水素原子（アセチレン性水素）を有しない。結果として、EPAと比較して、式（I）または式（II）の化合物については、架橋がより有利である。なぜなら、このような化合物にとっては、非酸化的な頭 - 頭カップリング（Strausカップリング）は可能ではないからである。加えて、式（I）または式（II）の化合物の合成は、保護基の化学に依存せず、これは、EPAと比較して、式（I）または式（II）の化合物の製造の複雑さを低減させる。

【0047】

式（I）または式（II）の化合物は、PEPAと比較して、より多種多様な溶媒に可溶性であるということがさらに見出された。一例として、5 - （3 - フェニルプロパ - 2 - イノイル）イソベンゾフラン - 1, 3 - ジオンは、少なくともクレゾール、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、高温（例えば、75）のメチルエチルケトン（MEK）、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）、およびテトラヒドロフラン（THF）に可溶性であるということが見出された。

【0048】

式（I）または式（II）の化合物の調製は、一般に、容易に入手できる原料、例えばトリメリット酸無水物およびエチニルアリール、例えばエチニルベンゼンに基づく。

【0049】

典型的には、トリメリット酸無水物は、塩化チオニルとの反応によって活性化されて、酸塩化物を形成し、この酸塩化物は、パラジウム触媒による反応においてエチニルアリールにカップリングされる。

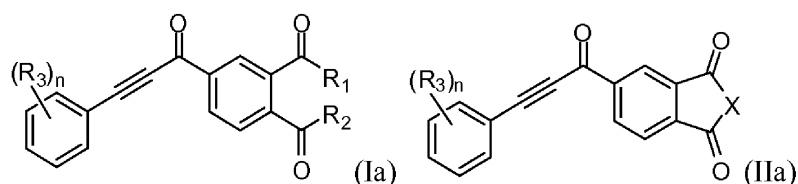
【0050】

1つの実施形態によれば、式（I）および（II）の中の「Ar」は、アリール、例えばフェニルまたはナフチルである。好ましくは、「Ar」は、フェニルである。「Ar」は、フェニルの機能的等価体、例えばチオフェニルであってもよい。

【0051】

「Ar」がフェニルである場合、式（I）または式（II）の化合物は、それぞれ、式（Ia）または（IIa）によって表されてもよく、

【化8】



10

20

30

40

50

式中、R₁、R₂、R₃および「X」は、式(I)および(II)について上で示された意味を有する。式(Ia)および(IIa)では、R₃は、フェニル基の中の置換可能な炭素原子のいずれに連結されていてもよい。

【0052】

整数「n」は、好ましくは0(ゼロ)または1であり、例えば0(ゼロ)である。「n」が1以上である場合、R₃は、好ましくは、「n」が2以上である場合、独立に、メチル、メトキシ、ニトロ、およびトリフルオロメチルからなる群から選択される。「n」が0(ゼロ)であってもよいので、「Ar」は非置換であってもよい。

【0053】

1つの実施形態によれば、「n」は0(ゼロ)であり、「Ar」はフェニルである。

10

【0054】

末端封鎖されたオリゴイミドおよびポリイミドの製造において使用される化合物は式(I)の化合物であってもよいが、最初に合成される化合物は、典型的には、式(II)の化合物である。式(II)の化合物では、「X」は、好ましくはO(酸素)、NHまたはNMeであり、例えばO(酸素)である。当業者は容易に理解するように、式(II)の化合物は、例えば一価アルコールとの反応によって式(I)の化合物へと容易に変換される。

【0055】

1つの実施形態によれば、末端封鎖剤として使用されることになる化合物は、式(II)の化合物として合成される。次いでこれらの化合物は、末端封鎖剤として使用される前に、式(I)の化合物へと変換されてもよい。このような化合物では、R₁およびR₂は、好ましくは、OH、クロロ、およびOC₁-C₈アルキル、例えばメチルまたはエチルから選択される。好ましくは、R₁およびR₂は、同じタイプの置換基を表す。

20

【0056】

上記のものに加えて、R₁およびR₂は、アミンとのカップリングのために活性化された基、例えば、活性化されたエステル基を表してもよい。アミドを生成するためのカルボキシ基およびアミノ基のカップリングは一般的な反応であり、このようなカップリングのためにカルボキシ基を活性化する種々の方法が当該技術分野で記載されている。一例として、Tetrahedron、2004年、第60巻、2447-2467頁には、有機合成におけるペプチドカップリング、すなわちカルボキシ基とアミノ基のカップリングのための種々のカップリング剤が概説されている。「Ar」がフェニルでありおよび「n」が1である1つの実施形態では、置換基はpara位にあってもよい(従って、「Ar」は、1,4-置換ベンゼンを表す)。2位(ortho)に置換基を有すると硬化温度が上昇する可能性があり、このことは、状況にもよるが、有利ともまたは不利ともなりうる。

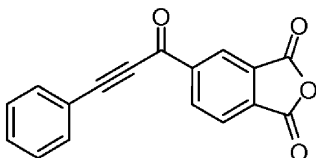
30

【0057】

好ましい実施形態では、式(I)または式(II)の化合物は5-(3-フェニルプロパ-2-イノイル)イソベンゾフラン-1,3-ジオンであり、これは、PETA(フェニルエチニルトリメリット酸無水物)とも表される。PETAは、下に示す構造を有する。

【化9】

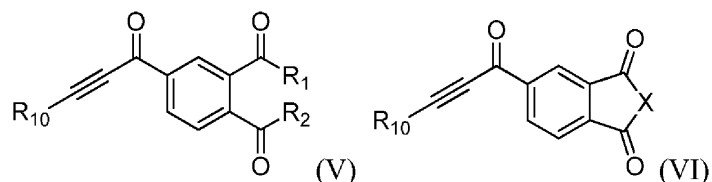
40



【0058】

式(I)および式(II)の化合物に加えて、さらなる実施形態は、式(V)および式(VI)の化合物

【化 10】



(式中、

R 1 および R 2 は、独立に、OH、ハロ、例えばクロロ、OC 1 - C 8 アルキル、例えば OC 1 - C 4 アルキル、NH 2、NH C 1 - 8 アルキル、N (C 1 - 8 アルキル) 2 (この式において、当該アルキルは同じであってもよいし異なってもよい)、OC (O) C 1 - 8 アルキル、OC 0 - 1 アルキレンフェニル、および NH C 0 - 1 アルキレンフェニルからなる群から選択され；

10

R 3 は、「n」が 2 以上である場合、独立に、C 1 - 4 アルキル、例えばメチル、OC 1 - 4 アルキル、例えばメトキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C 1 - 4 フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチルからなる群から選択され；

R 10 は、水素または C 1 - 4 アルキル、例えばメチルまたは tert - ブチル、例えばメチルであり；

置換基 (複数可) R 3 は、「Ar」のいずれの置換可能な原子 (複数可) に連結されていてもよく；

「n」は 0 (ゼロ) ~ 5 の整数であり；

20

「Ar」は、「n」が 0 (ゼロ) である場合、非置換であり；

「X」は、O (酸素)、NH、N - フェニル、N - ベンジル、および N - C 1 - 8 アルキルからなる群から選択される)

に関する。

【0059】

式 (I) および式 (II) の化合物と同様に、式 (V) および式 (VI) の化合物は、ポリマー用末端封鎖剤として使用されてもよい。しかしながら、式 (V) および式 (VI) の化合物の硬化温度は、式 (I) および式 (II) の化合物の硬化温度よりも低い可能性があるということが想定される。

【0060】

30

式 (V) または式 (VI) の化合物の調製は、一般に、容易に入手できる原料、例えばトリメリット酸無水物およびプロピンに基づく。

【0061】

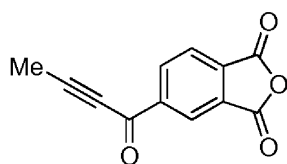
典型的には、トリメリット酸無水物は、塩化チオニルとの反応によって活性化されて、酸塩化物を形成し、この酸塩化物は、パラジウム触媒による反応においてプロピンにカップリングされる。

【0062】

式 (VI) の化合物の好ましい例は、5 - (ブタ - 2 - イノイル) イソインドリン - 1, 3 - ジオンであり、これは、META (メチルエチニルトリメリット酸無水物) とも表される。META は、下に示す構造を有する。

40

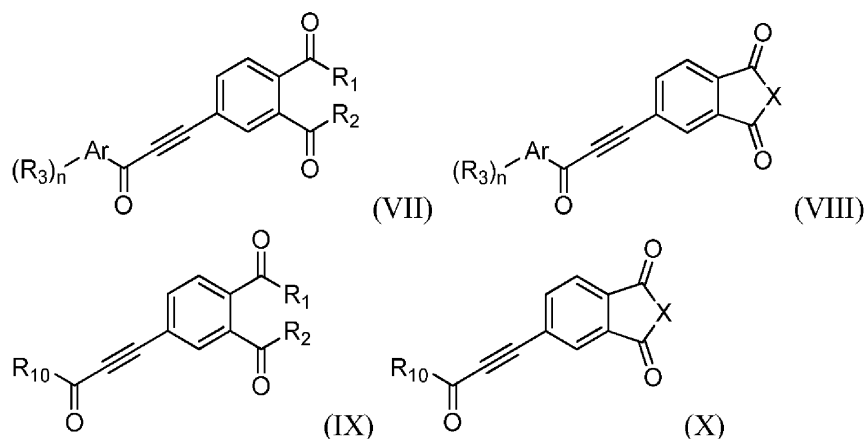
【化 11】



【0063】

式 (I)、(II)、(V) および (VI) の化合物に加えて、さらなる実施形態は、式 (VII)、(VIII)、(IX) および (X) の化合物

【化 1 2】



10

(式中、

「Ar」は、アリール、例えばフェニルもしくはナフチル、またはヘテロアリール、例えばチオフェニルもしくはフラニルであり；

R1およびR2は、独立に、OH、ハロ、例えばクロロ、OC1-C8アルキル、例えばOC1-C4アルキル、NH2、NHC1-8アルキル、N(C1-8アルキル)2 (この式において、当該アルキルは同じであってもよいし異なってもよい)、OC(O)C1-8アルキル、OCO-1アルキレンフェニル、およびNHC0-1アルキレンフェニルからなる群から選択され；

20

R3は、「n」が2以上である場合、独立に、C1-4アルキル、例えばメチル、OC1-4アルキル、例えばメトキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C1-4フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチルからなる群から選択され；

R10は、水素またはC1-4アルキル、例えばメチルまたはtert-ブチル、例えばメチルであり；

置換基(複数可)R3は、「Ar」のいずれの置換可能な原子(複数可)に連結されていてもよく；

「n」は0(ゼロ)~5の整数であり；

「Ar」は、「n」が0(ゼロ)である場合、非置換であり；

30

「X」は、O(酸素)、NH、N-フェニル、N-ベンジル、およびN-C1-8アルキルからなる群から選択される)に関する。

【0064】

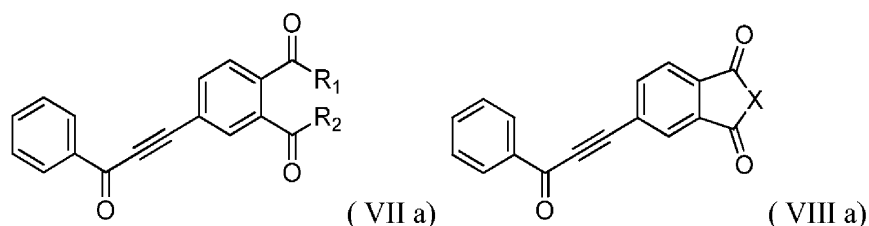
式(I)および式(II)の化合物と同様に、式(VII)、(VIII)、(IX)および(X)の化合物も、ポリマー用末端封鎖剤として使用されてもよい。

【0065】

式(VII)または式(VIII)の化合物の好ましい例は、式(VIIa)または(VIIa)の化合物

【化 1 3】

40



(式中、R1、R2、および「X」は、式(VII)および(VIII)について上で示された意味を有する)

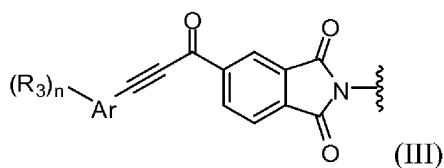
である。

【0066】

50

式 (I) または式 (II) の化合物は、オリゴイミドまたはポリイミド用の架橋可能な末端封鎖剤として好適であり、これらの化合物は、低温で、例えば 300 未満で硬化、例えば架橋されてもよいので、別の実施形態は、式 (I) もしくは式 (II) の化合物の残基、例えば式 (III) の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミド

【化 14】



10

(式中、波線は、オリゴイミドまたはポリイミドへの結合点を示し、「Ar」、「n」、および R3 は、式 (I) および (II) におけるのと同じ意味を有する) に関する。

【0067】

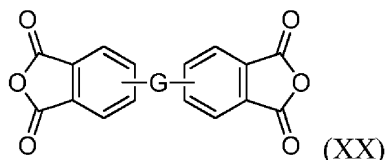
末端封鎖される対象のオリゴイミドまたはポリイミドは、例えばアミノ末端オリゴイミドまたはポリイミド、例えば芳香族二無水物および芳香族ジアミンの重合によって得ることができるアミノ末端オリゴイミドまたはポリイミドであってもよい。わずかに過剰の芳香族ジアミンを使用してもよい。さらに、式 (I) または式 (II) の化合物で末端封鎖されたオリゴイミドまたはポリイミド、例えば、式 (III) の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを含むオリゴイミドまたはポリイミドは、少なくとも 1 つの芳香族二無水物および少なくとも 1 つの芳香族ジアミンの残基を含んでもよい。

20

【0068】

1 つの実施形態によれば、当該芳香族二無水物は、ピロメリト酸二無水物または一般式 (XX) の二無水物

【化 15】



30

(式中、「G」は、直接の結合、またはカルボニル基、メチレン基、スルホン基、スルフィド基、エーテル基、-C(O)-フェニレン-C(O)基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、3-オキシフェノキシ基、4-オキシフェノキシ基、4'-オキシ-4-ビフェノキシ基、および 4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]フェノキシ基からなる群から選択される二価基を表し；「G」は、当該イソベンゾフラン-1,3-ジオン残基の中の、それぞれ 4 位または 5 位および 4' 位または 5' 位に連結されていてもよい)

であってもよい。

【0069】

対称性芳香族二無水物および非対称性芳香族二無水物が等しく可能である。

40

【0070】

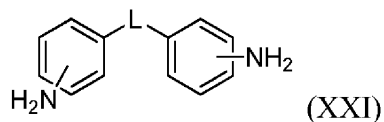
当該芳香族二無水物の好ましい例は、ピロメリト酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、2,2-ビス-[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-プロパン二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル二無水物、4,4',5,5'-スルホンジフタル酸二無水物、および 5,5'-(ペルフルオロプロパン-2,2-ジイル)ビス(イソベンゾフラン-1,3-ジオン)を含む。

【0071】

1 つの実施形態によれば、当該芳香族ジアミンは、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、または一般式 (XXI) のジアミン

50

【化 16】



(式中、アミノ基は、ベンゼン残基の中のいずれの置換可能な炭素原子に、すなわちそれぞれ2位、3位または4位、および2'位、3'位、または4'位に連結されていてもよく；「L」は、直接の結合、または - O - 、 - S - 、 - C (O) - 、 - C (C H ₃) ₂ - 、 - C (C F ₃) ₂ - 、 - C H ₂ - 、3 - オキシフェノキシ基、4 - オキシフェノキシ基、4' - オキシ - 4 - ピフェノキシ基、および4 - [1 - (4 - オキシフェニル) - 1 -

10

メチルエチル]フェノキシ基からなる群から選択される部分である)

であってもよい。

【0072】

好ましくは、アミノ基は、それぞれのベンゼン残基の3位または4位に連結されている。対称性ジアミン、例えば、一般式(XXI)の3, 3' - および4, 4' - 置換ジアミン、ならびに非対称性ジアミン、例えば、一般式(XXI)の3, 4' - 、または4, 3' - 置換ジアミン、が等しく可能である。

【0073】

当該技術分野で周知のように、屈曲し回転が妨げられた構造を有し、その結果、高いT_gだけでなく改善された加工性および高い溶融流動性ならびに有機溶媒に対する樹脂の溶解性を生じるポリイミドを調製するために非対称性の芳香族ジアミンおよび二無水物が使用されてもよい。

20

【0074】

好ましい芳香族ジアミンの例は、4, 4' - オキシジアニリン、1, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ジアミノベンゼン、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、メチレンジアニリン、または3, 4' - オキシジアニリンを含む。

【0075】

1つの実施形態によれば、当該芳香族二無水物はピロメリト酸二無水物または5, 5' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル) ビス (イソベンゾフラン - 1, 3 - ジオン) であってもよく、当該芳香族ジアミンは4, 4' - オキシジアニリン、1, 4 - ジアミノベンゼン、または1, 3 - ジアミノベンゼンであってもよい。

30

【0076】

式(III)の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドは、1つの実施形態によれば、約1, 000 ~ 20, 000、例えば約2, 500 ~ 10, 000の数平均分子量を有してもよい。数平均分子量、および重量平均分子量は、多角度光散乱(MALS)検出および屈折率(RI)検出の組み合わせの使用によって、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)またはサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いて決定されてもよい。

【0077】

式(III)の残基を含むオリゴイミドは、1つの実施形態によれば、約1, 000 ~ 10, 000、例えば約2, 500 ~ 7, 500の重量平均分子量を有してもよい。さらに、式(III)の残基を含むポリイミドは、1つの実施形態によれば、約1, 000 ~ 200, 000、例えば約25, 000 ~ 100, 000の重量平均分子量を有してもよい。

40

【0078】

一例として、式(III)の残基を含みかつ低分子量を有する、例えば、20未満のジアミン残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドは、

- ・ 1個または2個の式(III)の残基；
- ・ 少なくとも1個、しかし20個未満の芳香族ジアミンの残基；および
- ・ 少なくとも1個、しかし20個未満の芳香族二無水物の残基

50

を含んでもよい、例えばこれらからなってもよい。

【 0 0 7 9 】

さらなる例として、式 (I I I) の残基を含みかつ中間の分子量を有する、例えば、20以上のジアミン残基、しかし200未満のジアミン残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドは、

- ・ 1個または2個の式 (I I I) の残基；
 - ・ 少なくとも20個、しかし200個未満の芳香族ジアミンの残基；および
 - ・ 少なくとも20個、しかし200個未満の芳香族二無水物の残基
- を含んでもよい、例えばこれらからなってもよい。

【 0 0 8 0 】

追加の例として、式 (I I I) の残基を含みかつ高分子量を有する、例えば、少なくとも200個のジアミン残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドは、

- ・ 1個または2個の式 (I I I) の残基；
 - ・ 少なくとも200個の芳香族ジアミンの残基；および
 - ・ 少なくとも200個の芳香族二無水物の残基
- を含んでもよい、例えばこれらからなってもよい。

【 0 0 8 1 】

当該技術分野で周知のように、オリゴイミドおよびポリイミドの調製は、好ましくは、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはN - メチルピロリドンなどの非プロトン性溶媒（これらに限定されない）の中で実施される。オリゴイミドおよびポリイミドの調製で使用される溶媒および溶媒の混合物のさらなる例は、クレゾール、クレゾール/トルエン、N - メチルピロリドン / o r t o - ジクロロベンゼン、安息香酸、およびニトロベンゼンである。このような溶媒は、PEPAおよびEBPA残基を含むオリゴイミドおよびポリイミドを得るためにも、同様に使用してもよい。

【 0 0 8 2 】

溶媒のなおさらなる例としては、

フェノール溶媒、例えばフェノール、o - クロロフェノール、m - クロロフェノール、p - クロロフェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、2, 3 - キシレノール、2, 4 - キシレノール、2, 5 - キシレノール、2, 6 - キシレノール、3, 4 - キシレノール、および3, 5 - キシレノール；

非プロトン性アミド溶媒、例えば、 - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジン、N - メチルカプロラクタム、およびヘキサメチルホスホロトリアミド；

エーテル溶媒、例えば1, 2 - ジメトキシエタン、ビス (2 - メトキシエチル) エーテル、1, 2 - ビス (2 - メトキシエトキシ) エタン、テトラヒドロフラン、ビス [2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル] エーテル、1, 4 - ジオキサン、およびジフェニルエーテル；

アミン溶媒、例えばピリジン、キノリン、イソキノリン、 - ピコリン、 - ピコリン、 - ピコリン、イソホロン、ピペリジン、2, 4 - ルチジン、2, 6 - ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、およびトリブチルアミン；ならびに

他の溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソール、および水が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

典型的には、オリゴイミドおよびポリイミドは、約10 ~ 40重量%に相当するモノマーの乾燥重量で調製される。

【 0 0 8 4 】

オリゴイミドおよびポリイミドの調製では、モノマーは、常温でまたはわずかに高温、

10

20

30

40

50

典型的には約 25 ～ 50 で混合され、中間体としてのオリゴアミド酸またはポリアミド酸が得られる。次いで、このオリゴアミド酸またはポリアミド酸中間体は、はるかに高い温度、例えば約 180 で、水を取り除く脱水によってイミド化される。

【0085】

この脱水は、例えば無水酢酸の添加によって化学的に駆動されてもよく、これによってイミド化は、より低い温度で、例えば室温、すなわち約 20 ～ 25 、から約 100 ～ 150 で実施されてもよい。PEPAおよびEPAと同様に、式(I)または式(II)の化合物、例えばPETA、は、当業者は容易に理解するように、異なる方法でオリゴイミドおよびポリイミドへと組み込まれてもよい。

【0086】

一例として、式(I)または式(II)の化合物は、重合することになる芳香族ジアミンおよび芳香族二無水物というモノマーを含む反応混合物に、最初からまたは初期に添加することによって、ポリイミドへと共重合されてもよい。芳香族ジアミンおよび二無水物の例は、上で与えられている。このような共重合では、式(I)または式(II)の化合物の残基で末端封鎖されたオリゴアミド酸またはポリアミド酸を調製する際に、反応温度を120未満、例えば100未満またはさらには60未満に保つことが好ましい可能性がある。式(I)または式(II)の化合物の炭素-炭素三重結合はカルボニルと共役しているため、この炭素-炭素三重結合もアミンと反応する可能性があるので、イミド化を開始するために温度を上昇させようとする前に、できるだけ多くのアミノ基が芳香族二無水物とすでに反応している場合が好ましい可能性がある。

【0087】

オリゴイミドおよびポリイミドの形成にはオリゴアミド酸またはポリアミド酸という中間体の形成を伴うので、式(I)または式(II)の化合物で末端封鎖されたオリゴアミド酸またはポリアミド酸中間体、ならびに式(I)または式(II)の化合物で末端封鎖されたオリゴイミドまたはポリイミドは、単離されてもよい。

【0088】

式(I)または(II)の化合物は、アミノ末端オリゴアミド酸もしくはポリアミド酸またはアミノ末端オリゴイミドもしくはポリイミドの調製のあとに、それぞれ、それらとの反応に供されてもよい。

【0089】

式(I)または式(II)の化合物で末端封鎖されたオリゴイミドまたはポリイミドを得るために、式(I)または式(II)の化合物、芳香族ジアミン、および芳香族二無水物の種々のモル比が使用されてもよい。さらに、芳香族ジアミンおよび/または式(I)または式(II)の化合物(鎖停止剤として作用する)の相対モル量は、重合度を制御するように使用されてもよい。

【0090】

1つの実施形態によれば、式(I)または式(II)の化合物、芳香族ジアミン、および芳香族二無水物の以下の相対モル量を使用して、式(I)または式(II)の化合物で末端封鎖されたオリゴイミドまたはポリイミドを得てもよい：

芳香族ジアミン(複数可)：1.01～1.2；

芳香族二無水物(複数可)：1.0および

式(I)または(II)の化合物(複数可)：0.01～0.3

【0091】

オリゴイミドまたはポリイミドはPETAで末端封鎖されることになるので、二無水物の量と比較してわずかに過剰のジアミンを用いることが好ましい。しかしながら、わずかに過剰のわずかに過剰の二無水物の使用も可能であるが、これは、両末端封鎖よりも、片末端封鎖が有利になるということを生じる可能性がある。

【0092】

種々の重量平均分子量を有する、少なくとも1つの式(I)または式(II)の化合物の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを得るために使用してもよいモノマーのモル

10

20

30

40

50

比の例が、下記に提示される。

【 0 0 9 3 】

【表 1】

ポリマー-Mw	5,000	10,000	25,000
	n	n	n
6FDA	1.000	1.000	1.000
ODA	1.153	1.068	1.025
PETA	0.329	0.140	0.051

6 F D A = 5 , 5 ' - (ペルフルオロプロパン - 2 , 2 - ジイル) ビス (イソベンゾフラン - 1 , 3 - ジオン) ;

O D A = 4 , 4 ' - オキシジアニリン ; および

P E T A = 5 - (3 - フェニルプロパ - 2 - イノイル) イソベンゾフラン - 1 , 3 - ジオン。

【 0 0 9 4 】

Virginia Polytechnic Institute and State UniversityのDebra Lynn Dunsonによる学位論文「Synthesis and characterization of thermosetting polyimide oligomers for microelectronics packaging」(2000年)の137~139頁は、他の分子量を有するモノマーを使用する場合にモル比を算出するための指針を提供する。さらに、この論文は、他の重量平均分子量を有する他のオリゴイミドおよびポリイミドを得るための指針も提供する。加えて、この論文は、PEPAで末端封鎖されたオリゴイミドおよびポリイミドの調製に関する情報を提供する。

【 0 0 9 5 】

式 (I) または式 (I I) の化合物の残基を含むオリゴイミドおよびポリイミドを調製するために、同様の手順を採用してもよい。従って、Virginia Polytechnic Institute and State UniversityのDebra Lynn Dunsonによる学位論文「Synthesis and characterization of thermosetting polyimide oligomers for microelectronics packaging」(2000年)は、参照により本願明細書に援用したものとする。

【 0 0 9 6 】

式 (I) または式 (I I) の化合物を加えるのではなく、式 (I) または式 (I I) の化合物は、芳香族ジアミンおよび芳香族二無水物の反応の後に加えられえてもよく、すなわち式 (I) または式 (I I) の化合物は、得られたオリゴ (アミド酸) またはポリ (アミド酸) を末端封鎖するために使用されてもよい。その後、この末端封鎖されたオリゴ (アミド酸) またはポリ (アミド酸) を環化脱水して、式 (I) もしくは式 (I I) の化合物の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを得てもよい。

【 0 0 9 7 】

本発明のさらなる実施形態は、式 (I) もしくは式 (I I) の化合物の使用によって末端封鎖されたオリゴイミドまたはポリイミドを得る方法に関する。このような方法では、式 (I) または式 (I I) の化合物、芳香族ジアミン、および芳香族二無水物が溶媒の中で混合されてもよい。溶媒、芳香族ジアミン、および芳香族二無水物の例は、本願明細書中にこれまでに提示されている。これらのモノマーを、その後、約 20 ~ 50 、例えば約 25 の温度で約 1 ~ 24 時間反応させて、少なくとも 1 つの式 (I) もしくは式 (I I) の化合物の残基を含むオリゴ (アミド酸) またはポリ (アミド酸) を得てもよい。得られた、少なくとも 1 つの式 (I) もしくは式 (I I) の化合物の残基を含むオリゴ (アミド酸) またはポリ (アミド酸) を、その後脱水して、式 (I I I) の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを得てもよい。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

当業者には容易にわかるように、オリゴ（アミド酸）またはポリ（アミド酸）は、種々のやり方で脱水されてもよい。同様に、少なくとも１つの式（Ⅰ）もしくは式（ⅠⅠ）の化合物の残基を含むオリゴ（アミド酸）またはポリ（アミド酸）は、種々のやり方で、例えば最初に 20 ～ 50 で約 1 ～ 24 時間反応させた後に、温度を約 160 ～ 190、例えば約 180 に約 3 ～ 24 時間上昇させることにより、脱水されてもよい。得られた、少なくとも１つの式（Ⅰ）もしくは式（ⅠⅠ）の化合物の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドは、次いで、溶媒を除去することにより単離されてもよい。

【 0 0 9 9 】

さらに、化学的脱水剤、例えば無水物、例えば、無水酢酸、が加えられる場合には、イミド化は、いくらか低い温度で、例えば、約 120 ～ 150 で実施されてもよい。さらに、他の乾燥剤、例えばオルトエステル、例えば、オルトギ酸トリエチル、カップリング試薬、例えば、カルボジイミド、例えばジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）およびジイソプロピルカルボジイミド（ＤＩＣ）が化学的脱水剤として使用されてもよい。固体支持体に担持されたカップリング試薬も、化学的脱水剤として使用してもよい。

【 0 1 0 0 】

加えて、イミド化は、少なくとも１つの式（Ⅰ）もしくは式（ⅠⅠ）の化合物の残基を含むオリゴ（アミド酸）またはポリ（アミド酸）の成形、例えば圧縮成形、の際に行われてさえもよい。圧縮成形では、型は、典型的には、軟化点の 20 ～ 50 上の温度に加熱され、そのあと型が閉じられる。熱によって進められるイミド化および型の閉鎖の後、得られた少なくとも１つの式（Ⅰ）もしくは式（ⅠⅠ）の化合物の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドの架橋は、温度をさらに、例えば約 300 以下まで上昇させることにより実施される。すでに記載したように、少なくとも１つの式（Ⅰ）もしくは式（ⅠⅠ）の化合物の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを硬化させるために、等温段階加熱プロセスを使用してもよい。従って、型の型温度は、段階的に上昇されてもよい。一例として、以下の温度段階を使用してもよい。

- 1) 220 ～ 240 ；
- 2) 240 ～ 250 、および
- 3) 280 ～ 300 °。

【 0 1 0 1 】

さらに、式（Ⅰ）または式（ⅠⅠ）の化合物は、オリゴイミドおよびポリイミドについてだけでなく、カルボン酸無水物、例えば式（ⅠⅠ）に係る化合物、またはカルボン酸またはその誘導体、例えば式（Ⅰ）に係る化合物と反応してもよい官能基（複数可）を含む他のタイプのオリゴマーおよびポリマーについての末端封鎖剤として好適である。このような官能基（複数可）は、第一級アミノ基、ヒドロキシ基およびエポキシ基からなる群から選択されてもよい。

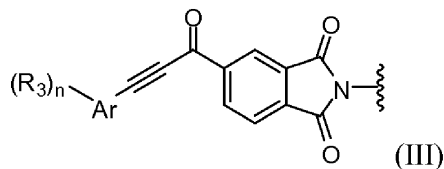
【 0 1 0 2 】

従って、別の実施形態は、本願明細書に開示される少なくとも１つの式（Ⅰ）もしくは式（ⅠⅠ）の化合物の残基を含むオリゴアミドもしくはポリアミド、またはエポキシ樹脂に関する。同様に、１つの実施形態は、本願明細書に開示される式（Ⅰ）もしくは式（ⅠⅠ）の化合物をオリゴアミドもしくはポリアミド、またはエポキシ樹脂と反応させること

【 0 1 0 3 】

従って、末端封鎖されたオリゴアミドまたはポリアミドは、式（ⅠⅠⅠ）の残基を含んでもよい：

【化 17】



(式中、波線はオリゴアミドまたはポリアミドへの結合点を示し、「Ar」、「n」、およびR3は、式(I)および(II)における意味と同じ意味を有する。

【0104】

当業者には容易にわかるように、エポキシ樹脂を固めるために、無水物を使用してもよい。エポキシ樹脂を固めるために式(I)または(II)に係る化合物、とりわけ式(II)に係る化合物を使用してもよいということが見出された。エポキシ基と無水物との間の反応を介して従来のようにエポキシ樹脂を固めることに加えて、式(I)または(II)に係る化合物で末端封鎖されたエポキシ樹脂は、典型的には、その末端封鎖されたエポキシ樹脂をさらに加熱することによって、エチニル基を反応させることにより硬化しうる。従って、改善された熱安定性および機械的強度を持つ固められたエポキシ樹脂が得られる可能性がある。従って、1つの実施形態は、エポキシ樹脂を固めるための、式(I)または式(II)の化合物の使用に関する。固めることに加えて、固められたエポキシ樹脂は、熱硬化、すなわち、架橋する可能性がある。さらに、別の実施形態は、式(I)または式(II)の化合物を用いて固めることによって得ることができる固められたエポキシ樹脂に関する。なおさらなる実施形態は、エポキシ樹脂を固める方法に関する。このような方法では、従来の、無水物に基づいてエポキシ樹脂を固めることと同様に、エポキシ樹脂は式(I)または式(II)の化合物と混合される。その後、その混合物を加熱して、固まること(hardening)を促進してもよい。

【0105】

別の実施形態は、式(III)の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを含む組成物に関する。この組成物は、少なくとも1つのさらなるポリマー、例えば少なくとも1つの非アセチレン性オリゴイミドもしくはポリイミド、および/または少なくとも1つの充填剤、強化材、色素、可塑剤および/または当該技術分野で公知の任意の他の添加剤をさらに含んでもよい。式(III)の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドは、好ましくは、当該組成物の少なくとも10重量%、例えば少なくとも25重量%、40重量%、60重量%、または80重量%に相当する量で存在する。さらに、式(III)の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドは、90重量%以下、例えば80重量%以下、70重量%以下または50重量%以下に相当する量で存在してもよい。

【0106】

別の実施形態は、式(III)の残基を含むオリゴイミドもしくはポリイミド、または式(I)もしくは式(II)の化合物の使用によって固められたエポキシ樹脂を含む物品に関する。任意に、当該物品の中のオリゴイミドもしくはポリイミド、またはエポキシ樹脂は、それを加熱することにより、架橋されている。典型的には、式(III)の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを含む物品の例としては、電子機器用のフレキシブルフィルム、ワイヤー絶縁部(wire isolation)、ワイヤーコーティング、ワイヤーエナメル、インク、および耐力構造要素が挙げられる。

【0107】

PEPAおよびEPAと同様に、式(I)または式(II)の化合物、およびそのような化合物の残基を含む化合物も、それらを加熱することにより、架橋されてもよい。何らかの理論に結び付けられるわけではないが、エチニル部分を含む化合物の混合物の加熱の際に、これらの部分は、いずれは反応し始めるであろうと考えられる。別々の分子の2つのエチニル部分の反応により、鎖が伸長された生成物が与えられることになり、他方、別々の分子の3つのエチニル部分の反応により、3本の「腕」を持つベンゼン部分が与えられると考えられる。その後、そのような「腕」上に存在する2つまたは3つのエチニル部

10

20

30

40

50

分は反応して、架橋生成物を形成する可能性がある。鎖伸長、しかしとりわけ架橋、は、当該技術分野で示されているとおり、エチニル部分を含むオリゴマーまたはポリマーの特性を改善するであろう。エチニル部分を含むオリゴマーまたはポリマーの、熱によって開始される鎖伸長、しかしとりわけ架橋は、硬化 (curing) と呼ばれることが多い。

【0108】

式 (III) の残基を含む化合物、例えばオリゴイミドまたはポリイミド、および式 (III) の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドを含む組成物または物品の硬化は、加熱によって成し遂げられてもよい。

【0109】

このような加熱は、等温段階的プロセスにおいて実施されてもよい。一例として、このような等温段階的プロセスは、硬化される対象の物質を、180 ~ 220、例えば約200に、しばらくの間、典型的には1~2時間、加熱することにより、開始されてもよい。しかしながら、より短い時間、例えば1時間未満、または30分未満、も使用してよい。さらには、より長い時間、例えば10時間まで、も使用してよい。その後、温度は段階的に上昇されてもよい。各段階は、10 ~ 50の温度の上昇に対応してもよい。さらに、各段階は、30分間~10時間、例えば1~2時間の継続期間を有してもよい。最後の段階は、270~300の温度での、例えば約300での硬化であってもよい。1つの等温段階的プロセスでは、各等温段階の継続期間は、温度が上昇するにつれて、短くなってもよい。等温段階的プロセスを採用することにより、分解よりも硬化が促進される可能性があり、とりわけ、温度が上昇するにつれて各段階の時間が短くなる場合には、当てはまる。等温段階的プロセスのさらなる例は、175で始まり、300に到達するまで1時間ごとに25ずつ温度が上昇するプロセスである。

【0110】

当該硬化は、220 ~ 270、例えば230 ~ 250の温度での等温加熱によって成し遂げられてもよい。等温加熱の時間は、1~24時間、例えば5~15時間であってもよい。

【0111】

当該硬化は、連続的に上昇する温度を用いた加熱プロセスであってもよい。好ましくは、加熱速度は、最初は遅く、しかし、温度が上昇するにつれて、徐々に大きくされる。

【0112】

式 (III) の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミドについての硬化サイクルは、硬化段階に加えて、前硬化 (pre-curing) 段階および/または後硬化 (post-curing) 段階も包含してよい。

【0113】

当該樹脂、例えば、式 (III) の残基を含むオリゴイミドまたはポリイミド、が調製されると、その樹脂は、繊維上に移されてもよいし、フィルムへと切断または印刷されてもよい。前硬化段階が使用されてもよい。そのような段階では、乾燥含有量が上昇する可能性がある。さらに、分子の成長が開始してもよい。この段階の間の温度は50~250、例えば180~230であってもよい。継続期間は、系および所望の特性に応じて、数分間~数時間であってもよい。その後、硬化が230 ~ 250の温度で実施されてもよい。硬化段階の継続期間は1~4時間であってもよい。次いで、材料特性をさらに進めるために、後硬化が任意に実施されてもよい。

【0114】

さらに、化合物、例えば式 (III) の残基を含むオリゴイミドもしくはポリイミド、または式 (III) の残基を含む化合物を含む組成物もしくは物品の代替の硬化が使用されてもよい。このような代替の硬化は、少なくとも2つのアミノ基を有する化合物、例えばジアミンまたはトリアミン、を式 (III) の残基を含む化合物に添加し、かつその化合物を加熱することにより、成し遂げられてもよい。このような化合物のアミノ基は、式 (III) の残基の中に存在する炭素-炭素三重結合と反応して、これにより、鎖伸長を成し遂げることににより、式 (III) に係る残基を含む化合物を互いに連結する可能性が

ある。

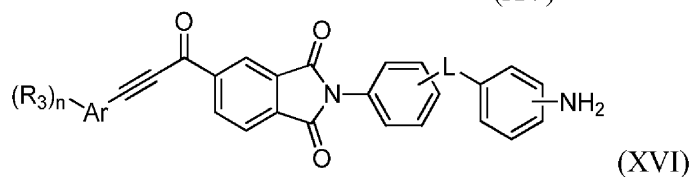
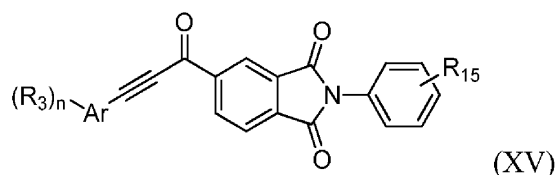
【0115】

アミン末端オリゴイミドおよびポリイミドの末端封鎖に好適である式(I)または式(II)の化合物の反応性は、アミノフェノール類またはアミノレゾルシノール類、O-アセチル化アミノフェノール類またはO-アセチル化アミノレゾルシノール類、アミノ安息香酸類もしくはアミノフタル酸類またはこれらのエステルなどの化合物との反応によって変性されてもよい。従って、式(I)または式(II)の化合物は、ポリエーテルケトン、ポリカーボネートなどについての架橋剤を得るためにも、使用してよい。

【0116】

1つの実施形態によれば、このような変性された反応性を持つ化合物の例は、式(XV)および式(XVI)の化合物である：

【化18】



(式中、

「Ar」、「n」、およびR3は、式(I)および(II)における意味と同じ意味を有し；

「L」は、式(XXI)における意味と同じ意味を有し；

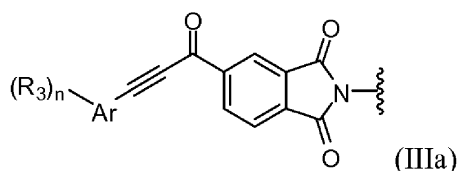
R15は、OH、NH2、COOH、C(O)OC1-8アルキル、またはC(O)C1であり、式(XV)の示されたベンゼン残基のいずれかの置換可能な炭素原子に連結されており；

式(XVI)の「L」およびNH2基は、それぞれ、式(XVI)のそれぞれの示されたベンゼン残基のいずれかの置換可能な炭素原子に連結されていてもよい)。

【0117】

なお、式(I)のR1およびR2および式(II)の「X」は、より複雑な基を表してもよい。従って、1つの実施形態は、式(I)または式(II)の化合物の誘導体に関する。とりわけ、このような誘導体は、式(IIIa)の残基を含む化合物であってもよい：

【化19】



(式中、波線は、当該誘導体の残部への結合点を示し、「Ar」、「n」、およびR3は、式(I)および(II)における意味と同じ意味を有する)。このような誘導体は、少なくとも1つの第一級アミノ基を含む化合物を式(I)または式(II)の化合物と反応させることにより得てもよい。さらに、このような誘導体は、少なくとも2つの式(IIIa)に係る残基を含んでもよい。

【0118】

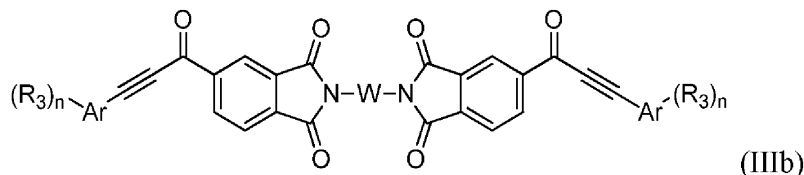
少なくとも2つの式(IIIa)の残基を含むこのような誘導体の好ましい例は、芳香族ジアミン、例えば1,3-または1,4-ジアミノベンゼンの少なくとも1つの残基をさらに含む誘導体である。さらに、芳香族ジアミンの例は、4,4'-オキシジアニリン

、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、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、メチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンおよび3,4'-オキシジアニリンである。

【0119】

1つの実施形態によれば、少なくとも2つの式(IIIa)の残基を含む誘導体は、式(IIIb)の誘導体であってもよい：

【化20】



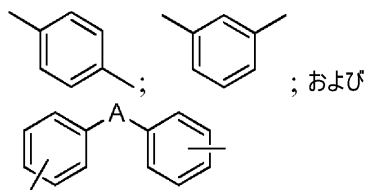
10

(式中、

「Ar」、「n」、およびR3は、式(I)および(II)における意味と同じ意味を有し；

「W」は、以下からなる群から選択されるラジカルである；

【化21】



20

(式中、「A」は、直接の結合であるか、または-O-、-S-、-C(O)-、-C(CH3)2-、-C(CF3)2-、-CH2-、3-オキシフェノキシ基、4-オキシフェノキシ基、4'-オキシ-4-ビフェノキシ基、および4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]フェノキシ基からなる群から選択される部分である)。式(IIIb)の誘導体では、式(IIIa)に係るラジカルは、「W」のベンゼン残基のいずれの炭素原子に、すなわち、それぞれ2位、3位または4位、および2'位、3'位、または4'位に連結されていてもよい。対称的な誘導体、例えば、4,4'-誘導体、および非対称の誘導体、例えば、3,4'-誘導体が等しく可能である。

30

【0120】

式(IIIb)の誘導体は、式(I)もしくは式(II)の化合物で末端封鎖されたオリゴイミドまたはポリイミドへの添加剤として使用されてもよく、これにより架橋密度が高められてもよい。さらに、式(IIIb)の誘導体は、オリゴイミドまたはポリイミドへの添加剤として使用されてもよく、これによって、当該誘導体の硬化の際に相互貫入網目構造が得られる可能性がある。

【0121】

従って、さらなる実施形態は、式(IIIb)の誘導体と、式(II)の残基を含むオリゴイミドもしくはポリイミドおよび/または非アセチレン性オリゴイミドもしくはポリイミドとを含む組成物に関する。このような組成物は、1~20重量%の式(IIIb)の誘導体を含んでもよい。式(IIIb)の誘導体は硬化性樹脂として作用するので、さらにより大量を使用してもよい。従って、当該組成物中の式(IIIb)の誘導体の量は、1つの実施形態によれば、20~100重量%、例えば25~75重量%であってもよい。

40

【0122】

このあと詳述するように、PETAは、ともに容易に入手できる、トリメリット酸無水物およびエチニルベンゼンから合成されてもよい。トリメリット酸無水物はプソイドクメン(pseudocumene)(1,2,4-トリメチルベンゼン)から得てもよく、

50

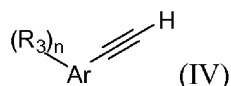
他方、エチニルベンゼンはスチレンまたはプロモベンゼンから得てもよい。従って、P E T A は、大量に生産される可能性があり、これは、ポリマー工業の中で架橋剤として用途を見出すために必須である。さらに、好適な出発物質の入手可能性は、価格が適正なレベルに保たれうるということも意味する。

【 0 1 2 3 】

さらなる実施形態は、本願明細書に開示される式 (I I) のモノマーを製造する方法に関する。このような方法は、

トリメリット酸無水物またはその誘導体、例えば無水トリメリット酸塩化物、を式 (I V) の化合物と反応させて、式 (I I) のモノマーを得る工程

【 化 2 2 】



(式中、「 A r 」、R 3 および「 n 」は、式 (I) および (I I) について上で示された意味を有する) を含む。さらに、当該方法は、得られた式 (I I) の化合物を精製する工程をも任意に含んでもよい。

【 0 1 2 4 】

トリメリット酸無水物またはその誘導体と式 (I V) の化合物との間の反応は、典型的には、パラジウム触媒によるカップリング反応、例えば菌頭カップリング (S o n a g a s h i r a c o u p l i n g) であってもよい。

【 0 1 2 5 】

1 つの実施形態によれば、従って、この反応は、パラジウムを含む化合物、例えばビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムクロリド、および銅を含む化合物、例えば C u I の存在下で実施されてもよい。ホスフィン、例えばトリフェニルホスフィン、を反応混合物に添加してもよい。

【 0 1 2 6 】

さらに、粗生成物は、標準的な技法、例えばクロマトグラフィーまたは再結晶化によって精製されてもよい。クロマトグラフィーは、典型的には、シリカ上での順相クロマトグラフィーであってもよい。再結晶化は、芳香族炭化水素などの溶媒の中で、任意にカルボン酸、例えばギ酸または酢酸を添加して実施されてもよい。

【 0 1 2 7 】

1 つの実施形態によれば、式 (I I) に係る化合物、例えば上記の方法によって得られる化合物、は、有機溶媒または有機溶媒の混合物、例えばヘプタン / 酢酸エチルを使用して、シリカ上での順相クロマトグラフィーによって精製されてもよい。式 (I I) に係る化合物は、ある程度はシリカと反応する可能性があるので、順相クロマトグラフィーによる精製は、あまり好ましい精製方法ではない。順相クロマトグラフィーを使用する場合、短いカラムを用いること、すなわち、生成物を、シリカを通してクロマトグラフィーにかけるのではなく、濾過することが好ましい。

【 0 1 2 8 】

別の実施形態によれば、式 (I I) に係る化合物、例えば上記の方法によって得られる化合物、は、溶媒、例えば芳香族炭化水素、例えば、トルエンまたはキシレンの中での再結晶化によって精製されてもよい。そのような再結晶化では、収率は、カルボン酸、例えばギ酸または酢酸の添加によって上昇する可能性がある。再結晶化は、好ましい精製の方法である。

【 0 1 2 9 】

さらなる詳述がなくとも、当業者は、上記の記載を使用して、本発明をその最大の範囲まで利用できると考えられる。それゆえ、本願明細書に記載される好ましい特定の実施形態は、単に説明のためのものであり、いかなる点においても、当該記載の他の部分を限定するものではないと解釈されるべきである。さらに、本発明は特定の実施形態を参照して上に記載されてきたが、本発明は、本願明細書中に示された特定の形態に限定されること

10

20

30

40

50

は意図されていない。むしろ、本発明は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定され、上記の特定のもの以外の他の実施形態は、例えば上記のものとは異なる実施形態は、これらの添付の特許請求の範囲の中で等しく可能である。

【0130】

特許請求の範囲では、用語「含む (comprises / comprising)」は、他の要素または工程の存在を排除しない。加えて、個々の特徴は異なる請求項に含まれていてもよいが、これらは、可能であれば、有利に組み合わせられてもよく、異なる請求項に含まれる事項は、特徴の組み合わせが実行可能ではなくかつ／または有利ではないということを暗示するわけではない。

【0131】

加えて、単数の参照語句は複数を排除しない。用語「1つの (a)」、「1つの (an)」、「第1の」、「第2の」などは複数を排除しない。

【実施例】

【0132】

以下の例は、単なる例であり、本発明の範囲を限定するとは決して解釈されるべきではない。むしろ、本発明は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定される。

【0133】

略語

PETA フェニルエチニルトリメリット酸無水物 (5 - (3 - フェニルプロパ - 2 - イノイル) イソベンゾフラン - 1, 3 - ジオン)

PEPA フェニルエチニルフタル酸無水物

EPA エチニルフタル酸無水物

PD - PETA 2, 2' - (1, 4 - フェニレン) ビス (5 - (3 - フェニルプロピオロイル) イソインドリン - 1, 3 - ジオン)

PETI フェニルエチニル末端イミドオリゴマー

BPDA 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

4, 4 - ODA 4, 4' - オキシジアニリン

NMP N - メチル - 2 - ピロリドン

【0134】

5 - (3 - フェニルプロパ - 2 - イノイル) イソベンゾフラン - 1, 3 - ジオン (フェニルエチニルトリメリット酸無水物; PETA)

0.16 g の酢酸パラジウム (0.78 mmol) を、300 ml のトルエン、54.6 ml のトリエチルアミン (0.39 mol)、43 ml のフェニルアセチレン (0.39 mol) および 75 g の無水トリメリット酸塩化物 (0.36 mol) の混合物に加えた。この混合物を室温で 1.5 時間攪拌し、その後、16.5 ml のトリエチルアミン (0.12 mol) を加えた。この混合物をさらに 1 時間攪拌し、その後、得られた固体を濾別した。この固体を 150 ml のトルエンで洗浄し、次いで 750 ml の酢酸エチルの中に懸濁させた。この混合物を 30 分間還流させ、その後、この混合物をシリカゲル床上で濾過した。濾液を真空下で濃縮し、形成した沈殿物を濾別し、トルエンで洗浄した。この固体を真空下で乾燥し、39 g の PETA (0.14 mol) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.84 (q, 1H, J = 1.4 Hz), 8.74 (dd, 1H, J = 7.8 Hz), 8.22 (dd, 1H, J = 8.0 Hz), 7.77 (m, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.51 (m, 2H)。

【0135】

分析に先立って、2% 硫酸を含有するメタノールの中で生成物を加水分解し、2つの位置異性体を得た。これらの位置異性体を、デガッサー、バイナリポンプ、オートサンプラー、254 nm で動作する単波長 UV 検出器、および 1 つの、シングルイオンモニタリングで動作するエレクトロスプレーイオン化源を具えるシングル四重極質量検出器から構成される Agilent 1100 システムで実施した LC/UV/MS によって分析した。移動相は 0.1% 酢酸を含む H₂O : メタノール (50 / 50) であり、分離カラ

10

20

30

40

50

ム (1 5 0 m m × 2 m m) には、3 μ m の平均直径を有するオクタデシルコーティングされたシリカ粒子が充填されていた。P E T A の加水分解によって得た 2 つの位置異性体は、それぞれ 2 . 6 4 および 2 . 9 3 の保持因子を有していた。両方の異性体は、m / z : 2 7 7、3 0 9 および 3 3 1 のイオンを形成することが判明した。

【 0 1 3 6 】

P E T A、ならびに P E P A および E P A を、5 0 ~ 4 0 0 (1 0 ° / 分) の勾配でティー・エイ・インスツルメント (T A i n s t r u m e n t) の D S C Q 2 0 0 0 を使用して、示差走査熱量測定 (D S C) によって分析した。図 1 ~ 3 に見られるように、硬化の始まりは、E P A については約 1 7 5、P E T A については約 2 4 0 および P E P A については約 3 5 5 であることが判明した。これから、P E T A が、P E P A と比較してはるかに低い温度で架橋されうることが確認される。さらに、P E P A および P E T I についての硬化温度は同等であるのに対して、これは E P A には当てはまらないということに留意されたい。

【 0 1 3 7 】

P E T A で末端封鎖されたポリイミド

B P D A (2 5 . 0 g、0 . 0 8 5 m m o l)、4 , 4 - O D A (1 5 . 3 g、0 . 0 7 7 m m o l)、P E T A (2 . 3 5、0 . 0 0 8 5 m m o l) および酢酸を、窒素雰囲気、室温で混合し、1 0 0 に 2 時間加熱した。N M P (3 5 0 m L) をこの反応混合物に加え、温度を 1 2 0 に 1 時間上昇させると、その間に、反応混合物の色は橙色に変わった。温度を 1 4 5 までさらに上げ、1 . 5 時間の間に酢酸が反応器から留去され始め、この間、温度を 1 7 5 まで上昇させた。この反応混合物を室温まで冷却し、水 (3 0 0 m L) を加えた。この混合物を濾過し、水 (6 0 0 m L) で洗浄し、メタノール (3 0 0 m L) で洗浄し、真空で、1 0 0 で一晩乾燥し、3 3 . 5 g の、P E T A で末端封鎖されたポリイミドを黄色固体として得た (7 9 重量 % 回収)。

【 0 1 3 8 】

得られた末端封鎖されたポリイミドを、ティー・エイ・インスツルメント (T A i n s t r u m e n t) の D S C Q 2 0 0 0 を使用して、示差走査熱量測定 (D S C) によって分析した。用いた加熱プロファイルは、加熱 : 3 5 ~ 3 9 0 (1 0 ° / 分) ; 冷却 : 3 9 0 ~ 7 0 (5 ° / 分) ; および加熱 : 7 0 ~ 4 0 0 (1 0 ° / 分)。

【 0 1 3 9 】

P E T A で末端封鎖されたポリイミドの D S C サーモグラム (図 4) は、1 回目の加熱における 2 7 0 ~ 3 0 0 での硬化発熱を明確に示すが、この発熱は、2 回目の加熱では見られず、これは、生成物の完全硬化を示す。

【 0 1 4 0 】

2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (5 - (3 - フェニルプロピオロイル) イソインドリン - 1 , 3 - ジオン)

5 - (3 - フェニルプロパ - 2 - イノイル) イソベンゾフラン - 1 , 3 - ジオン (1 m o l)、m - フェニレンジアミン (0 . 5 3 m o l) および酢酸 (2 L) をガラス反応器の中で混合し、6 0 に一晩加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、沈殿を濾別した。この固体生成物をヘプタン (2 . 5 L) で洗浄した。洗浄した固体生成物の濾過の後で、その固体生成物を乾燥し、P E T A で末端封鎖された m - フェニレンジアミンを、黄色がかった / 茶色の生成物として得た (0 . 3 k g、収率 9 6 %)。¹ H - N M R : (4 0 0 M H z d - D M S O) : 8 . 7 2 (d d , 2 H , J = 8 . 0 , 1 . 5 H z) , 8 . 5 0 (s , 2 H) 8 . 2 2 (d , 2 H , J = 7 . 7 H z) , 7 . 8 9 (m , 4 H) , 7 . 6 9 - 7 . 5 7 (m , 1 0 H)。

【 0 1 4 1 】

2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (5 - (3 - フェニルプロピオロイル) イソインドリン - 1 , 3 - ジオン) (P D - P E T A) をモデル系として使用して、P E T A の硬化挙動を検討した。硬化挙動および得られる熱安定性を熱重量分析 (T G A) によって検討した。P D - P E T A (3 ~ 4 0 m g) の試料を、ティー・エイ・インスツルメント

10

20

30

40

50

(T A i n s t r u m e n t s) 製の T G A モデル Q 5 0 を使用して、種々の加熱サイクル（データを下に提示する）にかけた。硬化した P D - P E T A の熱分解の開始（ベースラインと、曲線上の最高の傾きの点を通して引いた正接との間の切片として定義される）、および 5 5 0 における重量減少を決定した。それらを下記の表 1 に提示する。

【 0 1 4 2 】

【表 2】

表 1

硬化方法	開始	重量減少
1) 180°Cで10時間 ¹	274°C	35重量%
2) 230°Cで1時間 ²	360°C	14.4重量%
3) 250°Cで1時間 ³	370°C	13.5重量%
4) 230°Cで10時間 ⁴	375°C	12.7重量%
5) 175°Cから300°Cまで、 25°C/時間の速度で段階的に ⁵	>384°C	11.3重量%

10

【 0 1 4 3 】

¹ 等温サイクル 1 8 0 1 0 時間

方法の実施記録：

1： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 1 8 0 . 0 0 まで

20

2： 等温 6 0 0 . 0 0 分間

3： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 5 5 0 . 0 0 まで

4： 方法の終わり

【 0 1 4 4 】

² 等温サイクル 2 3 0 1 時間

方法の実施記録：

1： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 0 0 . 0 0 まで

2： 等温 2 0 . 0 0 分間

3： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 3 0 . 0 0 まで

4： 等温 6 0 . 0 0 分間

30

5： サイクルの終わり 0 をマーク

6： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 5 5 0 . 0 0 まで

7： サイクルの終わり 0 をマーク

8： 方法の終わり

【 0 1 4 5 】

³ 等温サイクル 2 5 0 1 時間

方法の実施記録：

1： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 0 0 . 0 0 まで

2： 等温 2 0 . 0 0 分間

3： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 5 0 . 0 0 まで

40

4： 等温 6 0 . 0 0 分間

5： サイクルの終わり 0 をマーク

6： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 5 5 0 . 0 0 まで

7： サイクルの終わり 0 をマーク

8： 方法の終わり

【 0 1 4 6 】

⁴ 等温サイクル 2 3 0 1 0 時間

方法の実施記録：

1： 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 3 0 . 0 0 まで

2： 等温 6 0 0 . 0 0 分間

50

3 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 5 5 0 . 0 0 まで

4 : 方法の終わり

【 0 1 4 7 】

⁵ 1 7 5 から 3 0 0 まで (2 5 増分 / 段階)、1 時間ずつ段階的に

方法の実施記録 :

1 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 1 7 5 . 0 0 まで

2 : 等温 6 0 . 0 0 分間

3 : サイクルの終わり 0 をマーク

4 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 0 0 . 0 0 まで

5 : 等温 6 0 . 0 0 分間

10

6 : サイクルの終わり 0 をマーク

7 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 2 5 . 0 0 まで

8 : 等温 6 0 . 0 0 分間

9 : サイクルの終わり 0 をマーク

1 0 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 5 0 . 0 0 まで

1 1 : 等温 6 0 . 0 0 分間

1 2 : サイクルの終わり 0 をマーク

1 3 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 2 7 5 . 0 0 まで

1 4 : 等温 6 0 . 0 0 分間

20

1 5 : サイクルの終わり 0 をマーク

1 6 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 3 0 0 . 0 0 まで

1 7 : 等温 6 0 . 0 0 分間

1 8 : サイクルの終わり 0 をマーク

1 9 : 勾配 2 0 . 0 0 / 分で 5 5 0 . 0 0 まで

2 0 : サイクルの終わり 0 をマーク

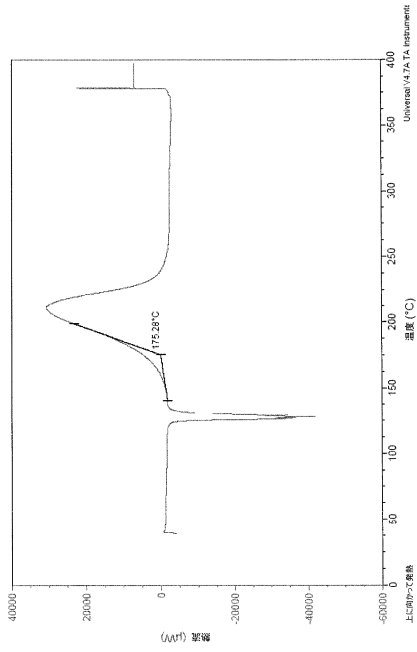
2 1 : 方法の終わり

【 0 1 4 8 】

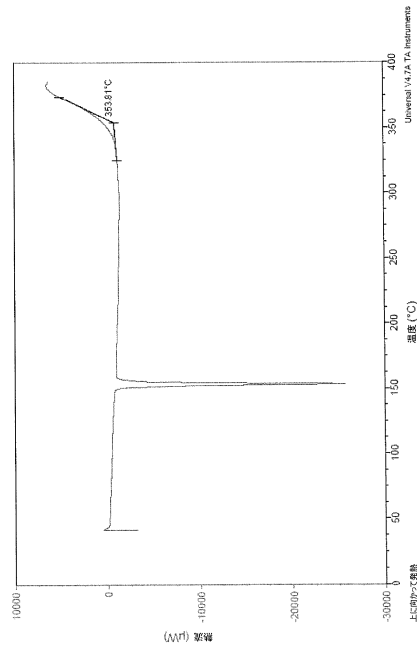
表 1 から明らかなように、P D - P E T A を効率的に硬化させるためには 1 8 0 よりも高い温度が必要とされるようである。さらに、良好な熱安定性は、等温の段階的硬化プロセスによって得られるようである。

30

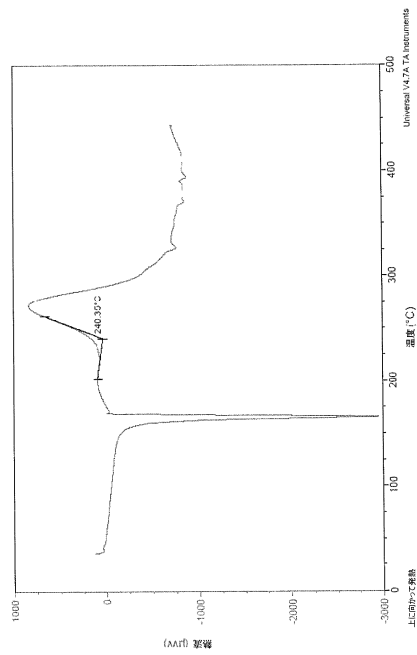
【図 1】



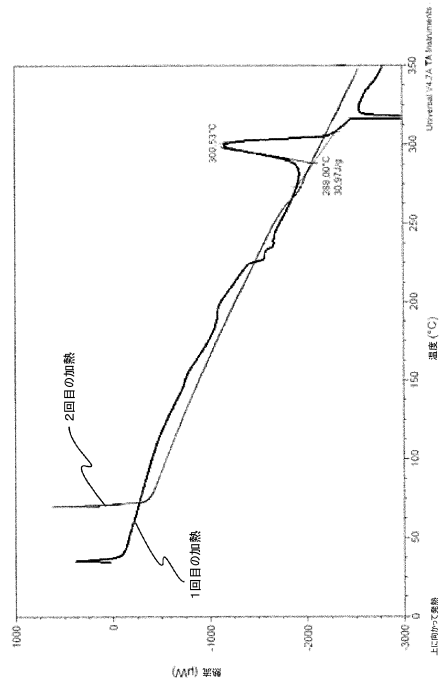
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 パーション ダーヴィド
スウェーデン国 エス - 2 1 7 5 1 マルメ レゲメンツガタン 9 8 エイ
- (72)発明者 ラーゲル エリク
スウェーデン国 エス - 2 2 7 6 2 ルンド タゲ エルランダース ヴァグ 6 5
- (72)発明者 クヌトッソン マーリン
スウェーデン国 エス - 2 7 1 5 7 イースタッド ホヴスラガレガタン 1 9
- (72)発明者 モムシロヴィック デイン
スウェーデン国 エス - 2 2 6 5 1 ルンド タグヴァゲン 1 2

審査官 東 裕子

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 0 1 3 6 2 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 2 2 1 8 9 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 1 7 7 8 8 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 4 6 8 4 (J P , A)
米国特許第 0 5 6 8 1 9 6 7 (U S , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)