

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101868444 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 20

(21) 申请号 200880116842. 6

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(22) 申请日 2008. 09. 16

代理人 朱丹

(30) 优先权数据

2007-242585 2007. 09. 19 JP

2007-256373 2007. 09. 28 JP

2008-094269 2008. 03. 31 JP

2008-094262 2008. 03. 31 JP

(51) Int. Cl.

C07C 237/40 (2006. 01)

C07C 231/12 (2006. 01)

C07D 209/48 (2006. 01)

C08G 69/26 (2006. 01)

C08G 73/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/066637 2008. 09. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/038038 JA 2009. 03. 26

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 中山昌也 八木原盛夫 今国朗

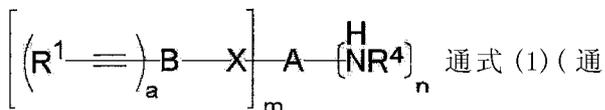
权利要求书 1 页 说明书 73 页

(54) 发明名称

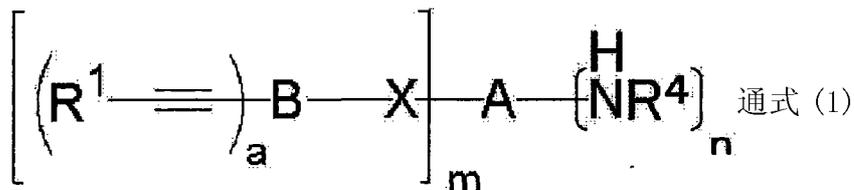
炔属化合物、其盐、其缩合物、及其组合物

(57) 摘要

本发明提供炔属化合物, 其具有能够导入耐热性高分子的具有氨基的单元和具有乙炔基的单元通过连结基团连结的结构。通式 (1) 所示的炔属化合物及其盐。



1. 下述通式 (1) 所示的炔属化合物及其盐,



通式 (1) 中, X 表示单键或 2 价的连结基团; A、B 分别表示烃基、杂芳香环或杂脂环式化合物, B 有时表示单键; R^1 表示氢原子或烃基、杂芳香环、杂脂环式化合物或甲硅烷基; R^4 表示氢原子或能够在氨基上取代的基团, m、n、a 分别独立地表示 1 以上的整数, 其中, m、n 不同时为 1。

2. 根据权利要求 1 所述的炔属化合物及其盐, 其中,

所述通式 (1) 中, X 选自 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{NRCONR}'-$ 、 $-\text{NRCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRCSNR}'-$ 、 $-\text{OCSO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 以及单键中的任一种, R^4 为氢原子, R、 R' 分别表示氢原子、烃基或杂环基。

3. 根据权利要求 2 所述的炔属化合物及其盐, 其中,

所述通式 (1) 中, n 为 1, m 为 2 以上的整数, R^1 选自氢原子、烃基、杂环基、杂脂环式化合物基团、和甲硅烷基中的任一种。

4. 根据权利要求 3 所述的炔属化合物及其盐,

所述通式 (1) 中, A、B 分别独立地为芳基。

5. 根据权利要求 4 所述的炔属化合物及其盐,

所述通式 (1) 中, X 为 $-\text{OCO}-$ 或 $-\text{NHCO}-$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的炔属化合物及其盐,

所述通式 (1) 中, m 为 2。

7. 根据权利要求 2 所述的炔属化合物及其盐,

所述通式 (1) 中, n 为 2 以上的整数, m 为 1, R^1 选自氢原子、烷基、链烯基、杂环基和烷基甲硅烷基中的任一种。

8. 根据权利要求 7 所述的炔属化合物及其盐,

所述通式 (1) 中, A、B 分别独立地为芳基或杂芳基。

9. 根据权利要求 8 所述的炔属化合物及其盐,

所述通式 (1) 中, X 为 $-\text{OCO}-$ 或 $-\text{NHCO}-$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的炔属化合物及其盐,

所述通式 (1) 中, n 为 2。

11. 一种缩合物, 其是至少缩合了权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的化合物的缩合物。

12. 一种组合物, 其至少含有权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的化合物和 / 或权利要求 11 所述的缩合物。

炔属化合物、其盐、其缩合物、及其组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及作为液晶材料、非线性光学材料、电子材料（例如，半导体保护膜、柔性印制电路布线用基板等）、粘接剂用材料、滑动剂用材料、照片用添加剂、气体脱模用材料等功能性材料或医药农药中间体的原料而有效的在分子内具有 1 个以上氨基的新型炔属化合物、所述炔属化合物的盐、所述炔属化合物的制造方法、所述炔属化合物的缩合物、所述缩合物的制造方法、所述炔属化合物的组合物、使所述炔属化合物和 / 或所述组合物固化而成的固化物。

背景技术

[0002] 具有乙炔基的芳香族化合物是用作医药农药中间体、液晶材料、电子材料等功能性材料的原料而有效的化合物，特别是近年来密切关注下述的研究对象，即利用了分子内存在的碳—碳三键结构的各种功能性材料。例如，用作对聚酰亚胺低聚物赋予热固化性及耐热性和耐氧化性的封端材料（例如，美国专利第 5567800 号说明书、“Polymer”，1994 年、第 35 卷、4874-4880 页和 4857-4864 页，以及“機能材料（功能材料）”、2000 年、第 20 卷 12 号、33-40 页等）。

[0003] 但是，虽然报道了具有能够导入到高分子主链中的 2 个以上的氨基的炔属化合物的炔末端为苯基（例如，日本特开 2005-320417 号公报、以及日本特开 2001-056469 号公报等）的化合物、以及 2 个以上的氨基苯酚衍生物连接成环状结构的化合物（例如，日本特开 2005-272352 号公报等），但这些化合物存在热固化需要高温等的问题。

[0004] 另一方面，下述通式 (1) ~ (3) 所示的具有氨基的单元与具有乙炔基的单元通过连结基团连结的结构化合物、以及含有其作为构成单元的聚合物、以及该聚合物的制造方法、该聚合物的组合物、使该聚合物组合物固化而成的固化物没有公知的例子。其中，特别期待具有多个碳—碳三键结构的结构的化合物具有高效的热交联性。

[0005] 另外，作为具有氨基的炔属化合物的合成方法，仅仅为人们所知的是：由相应的硝基体发生缩合反应后将硝基还原而进行合成的示例、以及在合成物的合成工序中，最后通过偶联反应在分子内导入乙炔基的方法。

[0006] 将硝基还原的方法存在要借助爆炸性的硝苯基炔属化合物的问题。而对于通过偶联反应在分子内导入乙炔基的情况，合成封端乙炔属型的化合物时需要保护乙炔基，而脱保护反应时，存在目的物发生水解从而得不到满意的收率的问题。

[0007] 进而，在合成这些化合物时，还没有在各工序中将化合物分离而实施合成的连续合成的方法。

发明内容

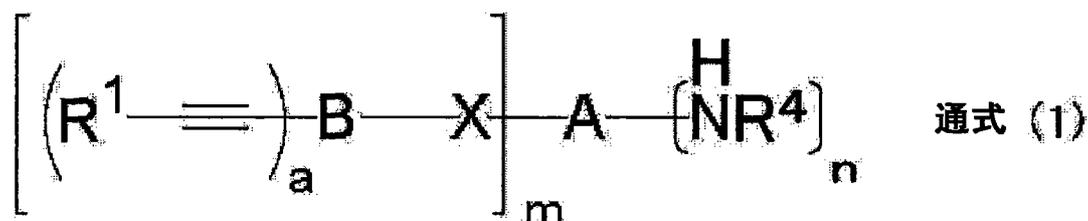
[0008] 本发明的目的在于提供一种能够导入到缩合型高分子的具有 1 个以上的氨基的新型炔属化合物。另外，还提供所述炔属化合物的盐、其制造方法、其缩合物、该缩合物的制造方法、其组合物、使该化合物以及 / 或该组合物固化而成的固化物。

[0009] 本发明人等鉴于上述情况进行深入研究,结果发现了具有用连结基团连结了具有1个氨基的单元和具有1个以上炔基的单元的结构新型炔属化合物,进而发现了上述化合物的制造方法,最终完成了本发明,所述制造方法为:对于在同一个分子内具有1个以上的氨基和1个以上的羧酸基的化合物,首先进行氨基保护,使羧酸部位变化成为对缩合反应具有更高活性的中间体,再使之与具有炔基的胺或醇反应。

[0010] 即,本发明为以下的<1>~<25>。

[0011] <1> 下述通式(1)所示的炔属化合物及其盐。

[0012]



[0013] (在通式(1)中,X表示单键或2价的连结基团,A、B分别表示烃基、杂芳香环或杂脂环式化合物,B有时表示单键,R¹表示氢原子或烃基、杂芳香环、杂脂环式化合物或甲硅烷基,R⁴表示氢原子或能够在氨基上取代的基团,m、n、a分别独立地表示1以上的整数。)

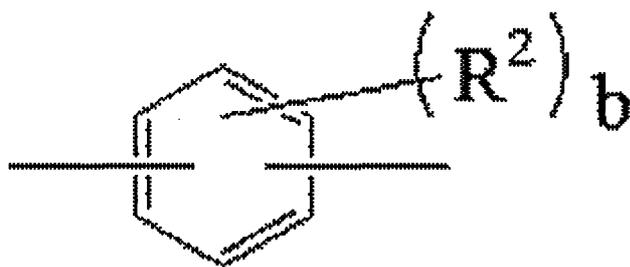
[0014] <2> 根据<1>所述的炔属化合物及其盐,所述通式(1)中,X选自-OCO-、-NRCO-、-NRCONR'-、-NRCOO-、-OCONR-、-OCOO-、-OCS-、-NRCS-、-NRCSNR'-、-OCSO-、-S-、-O-、-SO-、-SO₂-、-NR-、-CO-、-CS-以及单键中的任一种,R¹为氢原子、烷基、链烯基、杂环基、烷基甲硅烷基中的任一种,在此,R、R'分别表示氢原子、烃基或杂环基。

[0015] <3> 根据权利要求<1>所述的炔属化合物及其盐,所述通式(1)中,n为1,m为2以上的整数。

[0016] <4> 根据<1>所述的炔属化合物及其盐,通式(1)中,-A-为下述通式(2),b为0以上4以下的整数,m为1以上4以下的整数,b与m之和为5以下,

[0017]

通式(2)

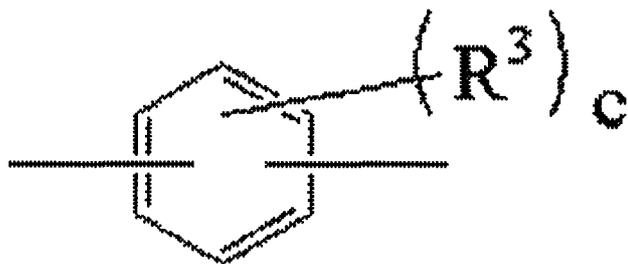


[0018] (通式(2)中,R²表示氢原子或能够在苯环上取代的基团。)

[0019] <5> 根据<4>所述的炔属化合物及其盐,-B-为下述通式(3),a为1以上5以下的整数,c为0以上4以下的整数,

[0020]

通式 (3)



[0021] (通式 (3) 中, R^3 表示氢原子或能够在苯环上取代的基团)。

[0022] <6> 根据权利要求 <5> 所述的炔属化合物及其盐, X 为 $-CO-$ 或 $-NHC-$ 。

[0023] <7> 根据权利要求 <6> 所述的炔属化合物及其盐, m 为 1 或 2。

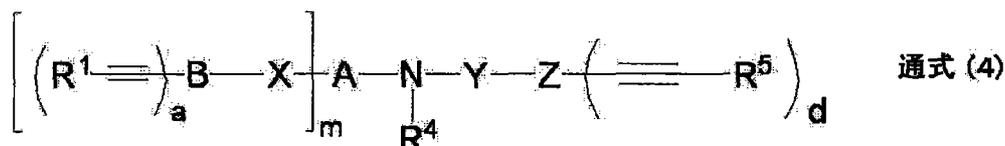
[0024] <8> 根据 <7> 所述的炔属化合物及其盐, a 为 1。

[0025] <9> 根据 <8> 所述的炔属化合物及其盐, n 为 1 或 2。

[0026] <10> 根据 <9> 所述的炔属化合物及其盐, 炔基的取代位置在 X 的邻位或对位。

[0027] <11> 一种部分结构具有上述 <1> 所述的化合物残基的下述通式 (4) 所示的炔属化合物缩合物及其盐, 其特征在于, 是由所述通式 (1) 中 $n = 1$ 所示的化合物与具有能够与氨基反应的官能基且在分子内具有 1 个以上炔基的化合物反应而生成的,

[0028]



[0029] (通式 (4) 中, Z 表示烃基, R^4 表示氢原子或能够在氨基上取代的基团, R^5 表示氢原子或烃基、甲硅烷基, Y 表示 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COS-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR''_2-CR'''_2-$ 、 $=CR'''-$ 或单键, d 表示 1 以上的整数, R'' 、 R''' 、 R'''' 分别独立地表示氢原子或烃基, R^1 、A、B、X、a、m 表示与上述 <4> 中的 R^1 、A、B、X、a、m 相同的含义。)

[0030] <12> 根据 <11> 所述的炔属化合物缩合物及其盐, Y 为 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-CONH-$ 或 $-COS-$ 。

[0031] <13> 一种酰胺化合物、酰亚胺化合物以及苯并咪唑化合物, 其是部分结构具有上述 <1> 所述的炔属化合物残基的缩合物, 其特征在于, 由所述通式 (1) 中 n 为 2 ~ 5 的炔属化合物与分子内具有一个选自 $-COOH$ 基、 $-COOR^0$ 基、 $-CSOH$ 基、 $-COSH$ 基、 $-CSSH$ 基、 $-OCOL'$ 基、 $-NRCOL'$ 基、 $-OCSL'$ 基、 $-NCO$ 、 $-NSO$ 基的任意基团的化合物进行制备、衍生而来, 在此, L' 表示一价的脱离基, R^0 表示烃基, R 表示与所述通式 (1) 中的 R 相同的含义。

[0032] <14> 一种缩合聚合物, 其是至少含有所述 <1> ~ 所述 <10> 中任一项所述的炔属化合物作为构成单元的缩合物。

[0033] <15> 根据所述 <14> 所述的聚合物, 其中, 所述聚合物还含有选自所述通式 (1) 以外的胺化合物、羧酸化合物、羧酸酐、多元醇化合物、醛化合物中的一种以上的单体单元作为构成要素。

[0034] <16> 根据所述 <14> 所述的聚合物, 其中, 所述聚合物还含有所述通式 (1) 以外的二胺化合物作为构成单元。

[0035] <17> 根据所述 <16> 所述的聚合物, 其中, 所述聚合物还含有四羧酸酐作为构成单

元。

[0036] <18> 根据所述 <15> 所述的聚合物,其中,所述聚合物具有 2 种以上嵌段共聚的结构。

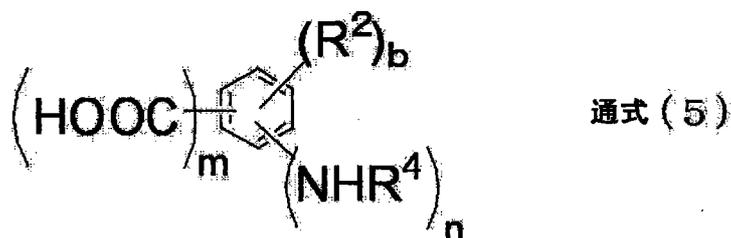
[0037] <19> 一种所述 <14> 所述的聚合物的制造方法,其中,使用催化剂。

[0038] <20> 一种组合物,其至少含有所述 <1> ~ 所述 <13> 中任一项所述的炔属化合物和 / 或至少含有所述 <1> ~ 所述 <10> 中至少任一项所述的炔属化合物作为构成单元。

[0039] <21> 一种使所述 <20> 所述的组合物固化而成的固化物。

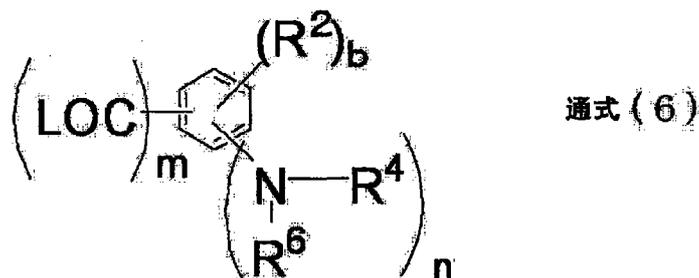
[0040] <22> 一种所述 <7> 所述的炔属化合物及其盐的制造方法,先将下述通式 (5) 所示的炔属化合物的氨基保护后,再经过下述通式 (6) 所述的化合物,与具有炔属基的通式 (7) 所示的化合物发生缩合反应,制造通式 (1) 中 -B- 为所述通式 (3) 的炔属化合物,

[0041]



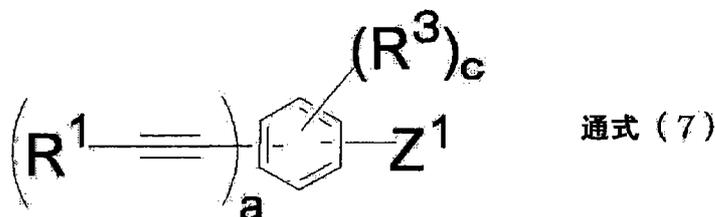
[0042] (通式 (5) 中, R^2 、 b 、 m 、 n 分别与所述 <7> 中的 R^2 、 b 、 m 、 n 意义相同, R^4 表示氢原子或能够在氨基上取代的基团。)

[0043]



[0044] (通式 (6) 中, L 表示一价脱离基, R^6 表示可用作氨基的保护基的官能基。 R^2 、 R^4 、 b 、 m 、 n 分别与通式 (5) 中的 R^2 、 R^4 、 b 、 m 、 n 意义相同。)

[0045]



[0046] (通式 (7) 中, Z^1 表示 -OH 或 -NHR (R 与通式 (1) 中的 R 意义相同。)。 R^1 、 R^3 、 a 、 c 分别与所述 <7> 中的 R^1 、 R^3 、 a 、 c 意义相同。)

[0047] <23> 根据所述 <22> 所述的炔属化合物及其盐的制造方法,其特征在于,所述通式 (6) 的取代基 L 为卤素原子、甲磺酰基、苯氧基羰基。

[0048] <24> 根据所述 <23> 所述的炔属化合物及其盐的制造方法,是所述 <22> 中记载的制造方法,其特征在于, (I) 保护通式 (5) 的氨基的工序, (II) 将保护了通式 (5) 的氨基的

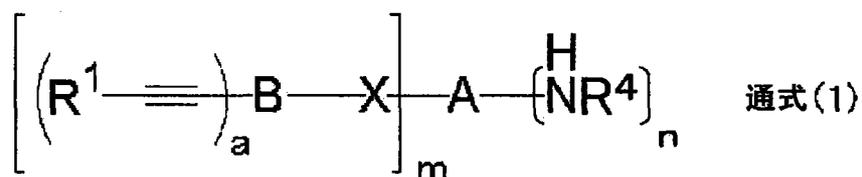
化合物转化成通式 (6) 所示的化合物的工序, (III) 使通式 (6) 所示的化合物与通式 (7) 的炔属化合物反应的工序, 以及 (IV) 使氨基脱保护的各个工序, 是在不将化合物进行分离的情况下进行的。

[0049] 根据本发明, 可提供一种能够导入缩合系高分子中的具有 1 个以上氨基和 1 个以上乙炔基的化合物及其盐。另外, 还提供所述化合物的制造方法、所述化合物的缩合物、该缩合物的制造方法、含有所述化合物或所述缩合物的组合物、所述化合物、所述缩合物、以及 / 或使所述组合物固化而成的固化物。

具体实施方式

[0050] 以下详细地说明本发明。本发明的一个方式是下述通式 (1) 所示的化合物。

[0051]



[0052] 通式 (1) 中, A 表示 (m+n) 价的烃基、杂环基 (杂芳香环 (杂芳基) 或杂脂环) 化合物基。B 表示单键、(a+1) 价的烃基、杂环基 (杂芳香环或杂脂环) 化合物基。所述 A 或 B 可分别被任意地置换。

[0053] 作为未取代的烃基, 可以举出碳原子数为 1 ~ 20 的直链或支链的脂肪族基、碳原子数为 3 ~ 20 的脂环式基、碳原子数为 6 ~ 20 的芳香环基 (芳基) 等。作为所述直链或支链的脂肪族基, 可以举出烷基 (例如, 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等)、链烯基 (例如, 丙烯基、丁烯基等) 等, 作为脂环式基, 可以举出环烷基 (例如, 环戊基、环己基、莰基 (menthyl) 等)、环烯基 (例如, 环己烯基等)、脂环式多环基 (例如, 冰片基 (bornyl)、降冰片基、十氢化萘基 (decalinyl)、金刚烷基 (adamantyl)、金刚烃基 (diamantyl) 等)、螺环 (例如, 螺 [3.4] 辛烷、螺 [4.4] 壬烷、螺 [5.5] 十一烷等)。

[0054] 作为芳香环 (芳基), 可以举出例如苯、萘、茈、蒽、茛、1,2-二氢化茛、联苯基等。作为杂芳香环 (杂芳基), 可以举出例如咪喃、噻吩、吡啶、咪唑、吡唑、三唑、噁唑、呋唑、吡啶、色烯、色满、喹啉、二苯并咪喃、邻苯二甲酰亚胺、硫代邻苯二甲酰亚胺、苯并噁唑、苯并咪唑、苯并噻唑等, 作为杂脂环式化合物, 可以举出例如, 氧杂环丁烷、三甲烯化物 (thietane)、四氢咪喃 (oxolane)、四氢噻吩、吡咯啉、吡咯烷、吡唑啉、咪唑啉、环氧乙烷、环戊烷硫化物 (thiane)、哌啶、吡咯烷酮等。

[0055] 作为可任意取代的烃基、杂芳香环或杂脂环式化合物, 可以举出具有在上述例示的在未取代的烃基、杂芳香环或杂脂环式化合物的任意位置上用卤素原子 (例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、酰胺基、碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基 (例如, 甲氧基、丁氧基、十二烷氧基等)、芳基 (例如, 苯基、萘基等)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基、杂芳香环或杂脂环式化合物。

[0056] 其中, A 优选 m+n 价的未取代或任意取代的直链或支链的脂肪族基、脂环式基、脂环式多环基、芳香环, 更优选 m+n 价的未取代或任意取代的直链或支链的脂肪族基、脂环式

基、苯环,特别优选 $m+n$ 价的未取代的直链或支链的脂肪族基、脂环式基、未取代的苯环。作为 B,其中优选单键、 $a+1$ 价的未取代或任意取代了的苯环、杂芳香环,更优选单键、 $a+1$ 价的未取代或任意取代了的苯环,特别优选单键、 $a+1$ 价的未取代的苯环。

[0057] 通式 (1) 中, X 表示单键或 2 价的连结基团。作为 2 价的连结基团的具体例,可以举出例如 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{NRCONR}'-$ 、 $-\text{NRCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRCSNR}'-$ 、 $-\text{OCSO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{CRR}'-$ 、 $-\text{CRR}'-\text{CR}''\text{R}'''-$ 等。另外, X 与 B、或 X 与 A 可以形成环(例如酰亚胺环、硫代酰亚胺环、咪唑环、噁唑环、噻唑环等)。此时, A 为 $m+n+1$ 价, B 为 $a+2$ 价。所述 2 价的连结基团的具体例中, R、R'、R'' 以及 R''' 分别独立地表示氢原子、或可被任意地取代的烃基、或可被任意取代的杂环基。所述烃基或杂环基也可被任意取代。R 或 R' 与 B 或 A, 或者 R 与 R'、或者 R' 与 R''、或者 R'' 与 R''' 也可相互连结而形成环。

[0058] 作为 R、R'、R''、以及 R''' 的未取代的烃基可分别举出碳原子数为 1 ~ 20 的直链或支链的脂肪族基、碳原子数为 3 ~ 20 的脂环式基、碳原子数为 6 ~ 20 的芳香环基,作为未取代的杂环基的碳原子数为 3 ~ 10 的杂环基。作为所述直链或支链的脂肪族基,可以举出烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等)、链烯基(例如丙烯基、丁烯基等)等,作为脂环式基,可以举出环烷基(例如,环戊基、环己基、莰基等)、环烯基(例如,环己烯基等)、脂环式多环基(例如,冰片基、降冰片基、十氢化萘基、金刚烷基、金刚烷基等)、螺环(例如,螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.5]十一烷、芳香环(例如,苯、萘、茚、蒽、茚、1,2-二氢化茚、联苯基等)等。作为杂环基,可以举出所述杂芳香环或杂脂环式化合物的基团。

[0059] 作为可被任意取代的烃基以及杂环基,可以举出上述未取代的烃基、以及具有在杂环基的任意位置用卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、酰胺基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基(例如,甲氧基、丁氧基、十二烷氧基等)、芳基(例如,苯基、萘基等)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基。这些 R、R'、R''、以及 R''' 的例子中,从原料的获得性或制造的容易性等观点出发,分别优选氢原子、可任意取代的环状或非环状的烷基、烷基甲硅烷基,更优选未取代或被羟基、卤素原子(例如,氟原子、氯原子)、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基取代了的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基甲硅烷基或氢原子。更优选未取代的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基甲硅烷基或氢原子,特别优选氢原子。

[0060] X 的取代基中,从原料的获得性或制造的容易性等观点出发,优选单键、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{NRCONR}'-$ 、 $-\text{NRCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}-$,特别优选单键、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 。

[0061] R^1 表示氢原子或 1 价的烃基、杂芳香环或杂脂环式化合物、甲硅烷基。N 为 2 以上时, R^1 优选表示氢原子、烷基、链烯基、杂环(杂芳香环以及杂脂环式化合物)基、烷基甲硅烷基。氢原子以外的 R^1 也被任意地取代。作为未取代的烃基的例子,可以举出碳原子数为 1 ~ 20 的直链或支链的脂肪族基、碳原子数 3 ~ 20 的脂环式基、碳原子数 6 ~ 20 的芳香环基。作为所述直链或支链的脂肪族基,可以举出烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等)、链烯基(例如丙烯基、丁烯基等)等,作为脂环式基,可以举出环烷基(例如环戊基、环己基、莰基等)、环烯基(例如,环己烯基等)、脂环式多环基(例如冰片基、降冰片基、十氢化萘基、金刚烷基、金刚烷基

等)、螺环(例如,螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.5]十一烷、芳香环(例如苯、萘、茚、蒽、茛、1,2-二氢茛、联苯基等))等。

[0062] 作为杂芳香环,可以举出例如呋喃、噻吩、吡啶、咪唑、吡唑、三唑、噁唑、呋唑、吡唑、色烯、色满、喹啉、二苯并呋喃等,作为杂脂环式化合物,可以举出例如氧杂环丁烷、三甲烯化物、四氢呋喃、四氢噻吩、吡咯啉、吡咯烷、吡唑啉、咪唑啉、环氧乙烷、环戊烷硫化物、哌啶、吡咯烷酮等。

[0063] 作为可被任意地取代的烃基、杂芳香环、杂脂环式化合物甲硅烷基,可以举出具有在上述未取代的烃基、杂芳香环、杂脂环式化合物、甲硅烷基的任意位置,用卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、酰胺基、碳原子数1~20的烷氧基(例如,甲氧基、丁氧基、十二烷基氧基)、芳基(例如,苯基、萘基等)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基、杂芳香环、杂脂环式化合物、甲硅烷基。其中,作为 R^1 ,从原料的获得性或制造的容易性等的观点出发,优选氢原子、可被任意取代的烷基、环烷基、烷基甲硅烷基,更优选未取代或被羟基、卤素原子(例如,氟原子、氯原子)、碳原子数1~4的烷氧基取代了的碳原子数为1~6的烃基、碳原子数1~6的烷基甲硅烷基、或氢原子。更优选为未取代的碳原子数1~6的烃基、碳原子数1~6的烷基甲硅烷基、或氢原子,特别优选氢原子。

[0064] R^4 表示氢原子或能够在氨基上取代的基团。作为能够在氨基上取代的基团,例如可以举出,作为所述通式(1)的R用而列举的可任意取代的烃基、或可任意取代的杂环基、以及碳原子数为1~20的酰基(例如,甲酰基、乙酰基、丙酰基、辛酰基、苯甲酰基、萘甲酰基、肉桂酰基等)、羟基、氰基、碳原子数1~20的烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、十二烷基氧基等)。其中, R^4 优选氢原子、碳原子数为1~10的烷基、苯基,更优选氢原子、碳原子数1~6的烷基,更优选氢原子、碳原子数为1~4的烷基,特别优选氢原子。

[0065] a表示1以上的整数,从原料的获得性或制造的容易性等的观点出发,a优选为1以上5以下的整数,更优选为1~3,特别优选为1。m表示1以上的整数,从原料的获得性或制造的容易性等观点出发,m优选为1~3的整数,更优选为1或2。a和m为2以上时,多个存在的 R^1 和大括弧内的含乙炔基的B-X基可分别相同也可不同。

[0066] 通式(1)所示的化合物的盐为氨基与可以成盐的酸形成的盐,作为该酸,有无机酸、有机酸。作为无机酸,可以举出例如盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸、碳酸、重碳酸、氟酸、溴酸、磷酸、亚磷酸、硅酸、硼酸等,作为有机酸,可以举出磺酸类、亚磺酸类、烷基硫酸类、膦酸类、羧酸类、磷酸酯类以及酚类等,另外可以举出日本特开昭60-88942号公报、日本特开平2-96755号公报等记载的有机酸。作为具体的有机酸,可以举出甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、乙基酸、苯基膦酸、苯基次膦酸、磷酸苯基酯、磷酸二苯酯、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乙醇酸、氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、氟乙酸、三氟乙酸、溴代乙酸、甲氧基乙酸、草酰乙酸(Oxaloacetic acid)、柠檬酸、草酸、琥珀酸、苹果酸、酒石酸、富马酸、马来酸、丙二酸、抗坏血酸、安息香酸、3,4-二甲氧基安息香酸之类的取代安息香酸、苯氧基乙酸、邻苯二甲酸、苦味酸、烟酸、吡啶甲酸、吡啶二羧酸、己二酸、对甲苯甲酸、对苯二甲酸、1,4-亚环己基(cyclohexene)-2,2-二羧酸、芥子酸、月桂酸、正十一烷酸、抗坏血酸、苯酚、对氯苯酚等。

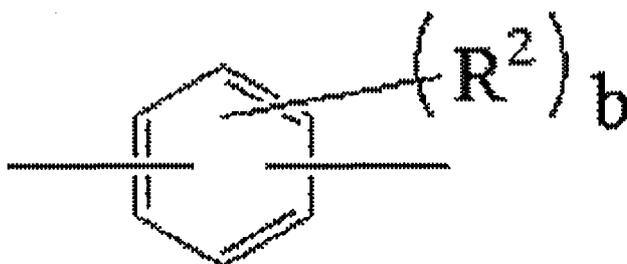
[0067] 其中,从原料获得性和处理性等观点出发,优选无机酸类、磺酸类、羧酸类,更优选

为盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、碳酸、磷酸、磺酸类、膦酸类、羧酸类,更优选为盐酸、硫酸、硝酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、苯基膦酸、氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、氟乙酸、三氟乙酸、甲酸、草酸。特别优选盐酸、硫酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、氯乙酸、氟乙酸、三氟乙酸、草酸。

[0068] 本发明的另一方案是一种化合物及其盐,其特征在于,所述通式(1)中,-A-为下述通式(2),b为0以上4以下的整数,m为1以上4以下的整数,b与m之和为5以下。

[0069]

通式(2)



[0070] R^2 表示氢原子或能够在苯环上取代的基团。作为能够在苯环上取代的具体例,可以举出未取代或任意取代的烃基、卤素原子、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数为1~20的酰氨基(例如,甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基、辛酰氨基、苯甲酰氨基、萘甲酰氨基等)、碳原子数为1~20的烷氧基羰基(例如,甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、异丁氧基羰基、辛氧基羰基、十二烷氧基羰基等)、碳原子数为1~20的酰基(例如,甲酰基、乙酰基、丙酰基、辛酰基、苯甲酰基、萘甲酰基、肉桂酰基等)、碳原子数为1~20的酰氧基(例如,甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、辛酰氧基、苯甲酰氧基、萘甲酰氧基、肉桂酰氧基等)、碳原子数为1~20的烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、异丁氧基、辛氧基、十二烷氧基等)、芳基(例如,苯基、萘基、苄基、蒽基、茚基、茚满基、联苯基等)、羟基、甲硅烷基等。

[0071] 作为未取代的烃基,可以举出碳原子数为1~20的直链或支链的脂肪族基、碳原子数为3~20的脂环式基、碳原子数为6~20的芳香环基。作为所述直链或支链的脂肪族基,可以举出烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等)、链烯基(例如,丙烯基、丁烯基等)等,作为脂环式基,可以举出环烷基(例如,环戊基、环己基、苄基等)、环烯基(例如,环己烯基等)、脂环式多环基(例如,冰片基、降冰片基、十氢化萘基、金刚烷基、金刚烷基等)、1价的螺环(例如,螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.5]十一烷、1价的芳香环(例如,苯、萘、苄、蒽、茚、1,2-二氢化茚、联苯基等)等。

[0072] 作为可以任意取代的烃基,可以举出上述例示的具有在未取代的烃基的任意位置用卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数1~20的酰氨基(例如,甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基、辛酰氨基、苯甲酰氨基、萘甲酰氨基等)、碳原子数1~20的烷氧基(例如,甲氧基、丁氧基、十二烷氧基等)、芳基(例如,苯基、萘基等)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基。

[0073] 其中, R^2 从本发明的化合物的原料的获得性或制造的容易性等观点出发,优选氢原子、卤素原子、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数1~20的酰氨基、碳原子数1~20的烷基、

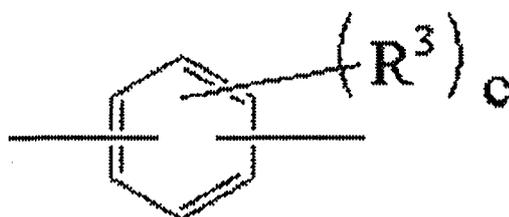
碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、芳基、羟基,更优选氢原子、卤素原子、碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基,更优选氢原子、氯原子、氟原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基,特别优选氢原子。

[0074] b 表示 0 以上 3 以下的整数,从原料的获得性或制造的容易性等的观点,b 优选 0 ~ 2,更优选 0 ~ 1。所述通式 (1) 中的 -A- 为通式 (2) 时的所述通式 (1) 中的 m 表示 1 以上 5 以下的整数,从原料的获得性或制造的容易性等的观点,优选为 1 ~ 4,更优选为 1 ~ 3。另外,b 与 m 之和为 5 以下。b 为 2 以上时,多个存在的 R^2 可相同或不同。也可连结形成环。

[0075] 本发明的另一方案为一种化合物及其盐,其特征在于,所述通式 (1) 中,-A- 为所述通式 (2),-B- 为下述通式 (3),a 为 1 以上 5 以下的整数,b 为 0 以上 4 以下的整数,c 为 0 以上 4 以下的整数,m 为 1 以上 4 以下的整数,b 与 m 之和为 5 以下。

[0076]

通式 (3)



[0077] R^3 表示氢原子或能够在苯环上取代的基团。作为能够在苯环上取代的具体例,可以举出例如,未取代或也可任意取代的烃基、卤素原子、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数 1 ~ 20 的酰氨基 (例如,甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基、辛酰氨基、苯甲酰氨基、萘甲酰氨基等)、碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基羰基 (例如,甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、异丁氧基羰基、辛氧基羰基、十二烷基氧基羰基等) 基、碳原子数为 1 ~ 20 的酰基 (例如,甲酰基、乙酰基、丙酰基、辛酰基、苯甲酰基、萘甲酰基、肉桂酰基等)、碳原子数为 1 ~ 20 的酰氧基 (例如,甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、辛酰氧基、苯甲酰氧基、萘甲酰氧基、肉桂酰氧基等)、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基 (例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、异丁氧基、辛氧基、十二烷基氧基等)、芳基 (例如,苯基、萘基、苄基、蒽基、茚基、茚满基、联苯基等)、羟基、甲硅烷基等。

[0078] 作为未取代的烃基,可以举出碳原子数为 1 ~ 20 的碳原子数为 1 ~ 20 的直链或支链的脂肪族基、碳原子数为 3 ~ 20 的脂环式基、碳原子数为 6 ~ 20 的芳香环基。作为所述直链或支链的脂肪族基,可以举出烷基 (例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等)、链烯基 (例如,丙烯基、丁烯基等) 等,作为脂环式基,可以举出环烷基 (例如,环戊基、环己基、苄基等)、环烯基 (例如,环己烯基等)、脂环式多环基 (例如,冰片基、降冰片基、十氢化萘基、金刚烷基 (adamantanyl)、金刚烃基 (diamantanyl) 等)、1 价的螺环 (例如,螺 [3.4] 辛烷、螺 [4.4] 壬烷、螺 [5.5] 十一烷、1 价的芳香环 (例如,苯、萘、苄、蒽、茚、1,2-二氢化茚、联苯基等) 等。

[0079] 作为可任意地取代的烃基,可以举出上述例示的具有在未取代的烃基的任意位置用卤素原子 (例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数为 1 ~ 20 的酰氨基 (例如,甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基、辛酰氨基、苯甲酰氨基、萘甲酰氨基等)、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基 (例如,甲氧基、丁氧基、十二烷基氧基)、芳基 (例

如,苯基、萘基)、羟基、甲硅烷基等取代的结构中的烃基。其中, R^3 从原料的获得性或制造的容易性等的观点,优选氢原子、卤素原子、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数为 1 ~ 20 的酰氨基(例如,甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基、辛酰氨基、苯甲酰氨基、萘甲酰氨基等)、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基、芳基、羟基,更优选氢原子、卤素原子、碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基,更优选为氢原子、氯原子、氟原子、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、碳原子数为 1 ~ 4 的烷氧基,特别优选氢原子。

[0080] C 表示 0 以上 4 以下的整数,从原料的获得性或制造的容易性等的观点出发,优选为 0 ~ 3,更优选为 0 ~ 1。所述通式 (1) 的 -B- 为通式 (3) 时的所述通式 (1) 的 a 表示 1 以上 5 以下的整数,从原料的获得性或制造的容易性等的观点出发,优选为 1 ~ 3,更优选为 1 ~ 2。另外, a 与 c 之和为 5 以下。c 为 2 以上时,多个存在的 R^3 可相同或不同。另外,也可连结形成环。

[0081] 本发明的另一方案是一种缩合聚合物,其是含有所述 <1> ~ 所述 <10> 中所述的任何一种炔属化合物中的至少一种炔属化合物作为构成单元的缩合物。作为含有所述炔属化合物作为构成单元的聚合物的种类,可以举出聚胺、聚酰亚胺、聚异酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺、聚硫代酰胺、聚氨酯、聚尿素、聚偶氮次甲基等,优选聚酰亚胺、聚异酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺,更优选为聚酰亚胺、聚异酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸。

[0082] 所述聚合物可为均聚物或嵌段共聚物。基干骨架可为芳香族、脂肪族中的任一种,主链或侧链也可含有硅酮、苄等,优选芳香族。

[0083] < 由炔属化合物衍生而来的化合物 >

[0084] 本发明的另一方案为在部分结构具有所述通式 (1) 所述的炔属化合物残基的衍生物缩合物,其特征在于,由所述通式 (1) 所示的炔属化合物与分子内具有一个由 -CHO 基、-COOH 基、-COOR⁰ 基、-CSOH 基、-COSH 基、-CSSH 基、-OCOL' 基、-NRCOL' 基、-OCSL' 基、-NCO、-NSO 基构成的组中的任一种的化合物制备、衍生而来。在此, L' 表示一价的脱离基, R⁰ 表示烃基。作为这里的 R⁰ 的烃基,可以举出与通式 (1) 的 R 用的烃基同样的烃基。其中,作为 R⁰, 优选未取代或卤素取代、烷氧基取代的烷基、环烷基、脂环式多环基、或芳香环基,更优选碳原子数为 1 ~ 10 的未取代或卤素取代、烷氧基取代的烷基、环烷基或苯基,更优选碳原子数为 1 ~ 6 的未取代或卤素取代、烷氧基取代的烷基、环烷基或苯基,特别优选碳原子数为 1 ~ 4 的未取代或卤素取代的烷氧基取代的烷基、或苯基。

[0085] R 与所述通式 (1) 中的 R 相同的含义。

[0086] 作为在分子内具有一个由 -CHO 基、-COOH 基、-COOR⁰ 基、-CSOH 基、-COSH 基、-CSSH 基、-OCOL' 基、-NRCOL' 基、-OCSL' 基、-NCO 基、-NSO 基构成的组中的任一个的化合物,可以举出醛类(例如,苯甲醛、3-氟代苯甲醛等)、羧酸类(例如,乙酸、丙酸、新戊酸(ピバロイル酸)、环己烷羧酸等脂肪族羧酸类,安息香酸、4-氟代安息香酸、3,5-二甲基安息香酸、萘羧酸等芳香族羧酸,3-呋喃羧酸、2-噻吩羧酸、吡啶-3-羧酸、吡咯-1-羧酸等的杂环羧酸类等)、酯类(例如,乙酸乙酯、安息香酸甲酯等)、硫代羧酸类(例如,己烷硫代-S-酸、硫代-O-乙酸、环己烷碳硫基-O-酸、庚烷二硫代酸等)、氨基甲酸酯类(例如,N-苯氧基羰基苯胺、N-对硝基苯氧基羰基苯胺、N-甲氧基羰基苯胺、N-异丙氧基羰基苯胺、N-叔丁氧基

羰基苯胺、N-苯氧基羰基环己基胺等)、卤化物酸类(例如,碳酰氯、氯碳酸苯酯、氯甲酸甲酯、溴代碳酸苯酯等)、硫代氨基甲酸酯类(例如,N-苯氧基硫代羰基苯胺、N-对硝基苯氧基硫代羰基苯胺、N-甲氧基硫代羰基苯胺、N-叔丁氧基硫代羰基苯胺、N-苯氧基硫代羰基环己基胺等)、异氰酸酯类(例如,苯基异氰酸酯、戊基异氰酸酯、4-甲基苯基异氰酸酯、4-氟异氰酸酯、环己基异氰酸酯等)、硫代异氰酸酯类(例如,苯基硫代异氰酸酯、丁基硫代异氰酸酯、对甲苯酰基异硫氰酸酯、环己基异硫氰酸酯、2,4,6-四甲基异硫氰酸酯等)等。

[0087] 其中,从与氨基的反应性和原料的获得性的观点出发,优选羧酸类、卤化物酸类、硫代氨基甲酸酯类、异氰酸酯类、硫代异氰酸酯类,更优选羧酸类。

[0088] L'表示一价脱离基,只要能够通过和氨基或羟基的反应与氮原子或氧原子置换即可,优选出卤素原子(例如,氟、氯、溴、碘)、磺酸酯基(例如甲磺酸酯、甲苯磺酸酯、三氟甲磺酸酯)、甲磺酰基、烷氧基、烷氧基羰基、二偶氮鎓基、三烷基铵基(例如,三甲基铵)等。更优选卤素原子、甲磺酰基、磺酸酯基、烷氧基、烷氧基羰基,更优选为卤素原子、烷氧基或烷氧基羰基。

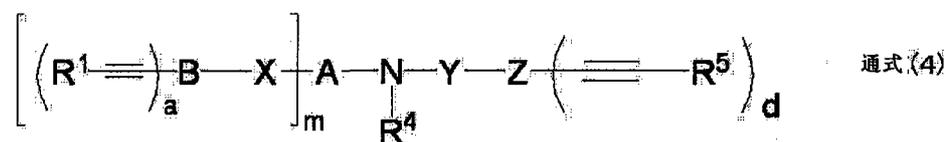
[0089] 根据通式(1)所示的炔属化合物与分子内具有一个由-CHO基、-COOH基、-COOR⁰基、-CSOH基、-COSH基、-CSSH基、-OCOL'基、-NRCOL'基、-OCSL'基、-NCO基、-NSO基构成的组中的任一种基团的化合物(作为将部分结构具有所述通式(1)所示的炔属化合物残基的衍生物化合物进行制备、衍生的方法,可以举出在使通式(1)所示的炔属化合物与分子内具有-COOH基、-CSOH基、-COSH基、-CSSH基的化合物反应时,先使这些化合物转化为对缩合反应具有高活性的中间体,再与通式(1)所示的化合物反应的方法,催化剂的存在下直接缩合的方法。

[0090] 其中,从防止反应性和目的物乙炔基的分解或反应的观点出发,优选先使这些化合物转化成对缩合反应具有高活性的中间体,再与通式(1)所示的化合物反应的方法。

[0091] 使通式(1)所示的炔属化合物与分子内具有一个选自-CHO基、-OCOL'基、-NRCOL'基、-OCSL'基、-NCO基、-NSO基中的任意基团的化合物反应时,让这些化合物与通式(1)所示的化合物直接反应即可。

[0092] 本发明的另一方案是在部分结构具有所述通式(1)所示的化合物残基的所述通式(4)所示的化合物及其盐,其特征在于,通过所述通式(1)所示的化合物与具有能够与氨基反应的官能团且在分子内具有一个以上乙炔基的化合物反应而生成。

[0093]



[0094] 式中,Y表示-CO-、-CS-、-CONH-、-COS-、-CH₂-、-CR^{''}₂-、-CR^{'''}₂-、=CR^{''''}-或单键。其中,Y优选-CO-、-CS-、-CONH-、-COS-、-CH₂-或单键,更优选-CO-、-CS-、-CONH-、-COS-。特别优选-CO-、或-CONH-。

[0095] R^{''}、R^{'''}、R^{''''}分别独立地表示氢原子、未取代或任意取代的烃基。作为未取代的烃基,可以举出碳原子数为1~20的链状烃基(例如,甲基、乙基、丁基、辛基、十二烷基、亚甲基、亚乙基等)、环状烃基(例如,环戊基、环己基、环戊烯基、环己烯基等)、1价芳香环(例如,苯、萘、茚等)、1价杂环(例如,呋喃、噻吩、吡啶、咪唑、吡唑、三唑、噁唑、噻唑、

吡啶、咪唑等)、1价缩合多环(例如,降莰烷(norbornane)、降冰片烯(norbornene)、降莰烯(norbornylene)、金刚烷(adamantane)、金刚烷(diamantane)等)、1价螺环(例如,螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.5]十一烷等)等。

[0096] 作为可任意取代的烃基,可以举出具有在上述例示的未取代的烃基的任意位置被卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数为1~20的酰氨基(例如,乙酰基氨基、丙酰基氨基、辛酰基氨基、苯甲酰基氨基、萘甲酰基氨基等)、碳原子数为1~20的烷氧基(例如,甲氧基、丁氧基、十二烷氧基等)、芳基(例如,苯基、萘基等)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基。

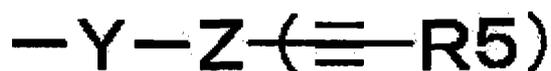
[0097] 这些R²、R³、R⁴的例子中,分别独立地优选氢原子、可任意取代的链状或环状烷基、烷基甲硅烷基,更优选未取代或被羟基、卤素原子(例如,氟原子、氯原子)、碳原子数为1~4的烷氧基取代了的碳原子数为1~6的烃基或氢原子。更优选未取代的碳原子数1~6的烃基或氢原子,特别优选氢原子。

[0098] Z表示(d+1)价的烃基。Z可以被任意取代。作为未取代的烃基,可以举出(d+1)价的碳原子数1~20的链状烃基(例如,亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚辛基等)、环状烃基(例如,亚环戊基、亚环己基等)、亚环烯基(例如,亚环戊烯基、亚环己烯基、亚环癸烯基等)、(d+1)价的芳香环(例如,苯、萘、蒽、蒎等)、(d+1)价的杂环(例如,呋喃、噻吩、吡啶、咪唑、吡唑、三唑、噁唑、咪唑、吡啶等)、(d+1)价的缩合多环(例如,降莰烷、降冰片烯、降莰烯、金刚烷、金刚烷等)、(d+1)价的螺环(例如,螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.5]十一烷等。)等。

[0099] 作为可以被任意取代的烃基,可以举出具有在上述例示的未取代的烃基的任意位置被卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数为1~20的酰氨基(例如,乙酰基氨基、丙酰基氨基、辛酰基氨基、苯甲酰基氨基、萘甲酰基氨基等)、碳原子数为1~20的烷氧基(例如,甲氧基、丁氧基、十二烷氧基)、芳基(例如,苯基、萘基)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基。其中,Z优选(d+1)价的未取代或任意取代了的芳香环、杂环,更优选(d+1)价的未取代或任意取代了的苯环,特别优选(d+1)价的未取代的苯环。

[0100] R⁴表示氢原子、或能够在氨基上取代的基团。其中,R⁴优选氢原子、烃基、羟基、烷氧基、氰基,在与Z键合形成环时,优选表示羰基、硫代羰基。R⁴的烃基也被任意取代。R⁴与Z也可相互连结而形成环(例如,酰亚胺环、硫代酰亚胺环等),但此时,Z为(d+2)价。另外,R⁴可为下式所示的基团。

[0101]



[0102] 在此,Y、Z、R⁵与通式(4)中的Y、Z、R⁵同义。

[0103] 作为R⁴的未取代的烃基,可以举出碳原子数为1~20的烷基(例如,甲基、乙基、丁基、辛基、十二烷基等)、链烯基(例如,乙烯基、丙烯基、丁烯基等)、环烷基(例如,环戊基、环己基等)、环烯基(例如,环戊烯基、环己烯基、环癸烯基等)、1价芳香环(例如,苯、萘、蒽等)、1价的缩合多环(例如,降莰烷、降冰片烯、降莰烯、金刚烷、金刚烷等)、1价螺环(例如,螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.5]十一烷等)等。

[0104] 作为可以被任意取代的烃基,表示具有在上述未取代的烃基的任意位置被卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数 1~20 的酰氨基(例如,甲酰基氨基、乙酰基氨基、丙酰基氨基、辛酰基氨基、苯甲酰基氨基、萘甲酰基氨基等)、碳原子数 1~20 的烷氧基(例如,甲氧基、丁氧基、十二烷氧基)、芳基(例如,苯基、萘基)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基。

[0105] 其中, R^4 优选氢原子、未取代或任意取代的烷基、羰基,更优选氢原子,未取代或被羟基、卤素原子(例如,氟原子、氯原子)、碳原子数 1~4 的烷氧基取代的碳原子数为 1~6 的烃基,或羰基。更优选为氢原子,未取代的碳原子数为 1~6 的烃基,或羰基,特别优选氢原子。

[0106] R^5 表示氢原子或烃基、杂环(杂芳香环、杂脂环式化合物)基或甲硅烷基。氢原子以外的 R^5 可以被任意的取代基所取代。作为未取代的烃基,可以举出碳原子数为 1~20 的烷基(例如,甲基、丁基、辛基、异丙基)、链烯基(例如,乙烯基、丁烯基等)、环烷基(例如,环戊基、环己基等)、环烯基(例如,环戊烯基、环己烯基、环癸烯基等)、1 价芳香环(例如,苯、萘、茚等)、1 价缩合多环(例如,降苡烷、降冰片烯、降苡烯、金刚烷、金刚烷等)、1 价螺环(例如,螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.5]十一烷等)等。

[0107] 作为杂芳香环,可以举出例如呋喃、噻吩、吡啶、咪唑、吡唑、三唑、噁唑、呋唑、吡啶、色烯、色满、喹啉、二苯并呋喃等,作为杂脂环式化合物,可以举出例如氧杂环丁烷、三甲烯化物、四氢呋喃、四氢噻吩、吡咯啉、吡咯烷、吡唑啉、咪唑啉、环氧乙烷、环戊烷硫化物、哌啶、吡咯烷酮等。

[0108] 作为可以被任意取代的烃基、杂环(杂芳香环、杂脂环式化合物)基或甲硅烷基,表示具有在上述未取代的烃基、杂环(杂芳香环、杂脂环式化合物)基或甲硅烷基的任意位置被卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、磺酰基、碳原子数 1~20 的酰氨基(例如,甲酰基氨基、乙酰基氨基、丙酰基氨基、辛酰基氨基、苯甲酰基氨基、萘甲酰基氨基等)、碳原子数 1~20 的烷氧基(例如,甲氧基、丁氧基、十二烷氧基)、芳基(例如,苯基、萘基)、羟基、甲硅烷基等取代了的结构的烃基、杂环(杂芳香环、杂脂环式化合物)基或甲硅烷基。

[0109] 其中, R^5 优选氢原子、未取代或任意取代的烷基、烷基甲硅烷基,更优选未取代或被羟基、卤素原子(例如氟原子、氯原子)、碳原子数为 1~4 的烷氧基取代了的碳原子数为 1~6 的烃基、碳原子数为 1~6 的烷基甲硅烷基或氢原子。更优选为未取代的碳原子数为 1~6 的烃基、碳原子数为 1~6 的烷基甲硅烷基或氢原子,特别优选氢原子。

[0110] d 表示 1 以上的整数,从原料的获得性或制造的容易性等观点出发,优选为 1~5,更优选为 1~3,更优选为 1~2。 R^1 、A、B、X、a、m 分别与通式(1)中 -A- 为通式(2)时的 R^1 、A、B、X、a、m 同义,优选的范围也相同。a、 d 以及 m 为 2 以上时,多个存在的 R^1 、 R^5 以及大括弧内含有乙炔基的 B-X 基可以分别相同或不同。

[0111] 另外,本发明的另一方案是一种缩合聚合物及其制造方法,其是含有所述<1>~所述<10>中的任一项所述的炔属化合物作为构成单元的缩合物。

[0112] 作为所述至少含有所述<1>~所述<10>中任一项所述的炔属化合物作为构成单元的聚合物的种类,为聚胺、聚酰亚胺、聚异酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺、聚硫代酰胺、聚氨酯、聚尿素、聚偶氮次甲基等,优选聚

酰亚胺、聚异酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺,更优选为聚酰亚胺、聚异酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸。所述聚合物可以为均聚物也可为嵌段共聚物。基干骨架可以为芳香族、脂肪族中的任一种,主链或侧链可含有硅酮、苄等,优选芳香族。

[0113] 含有该乙炔属化合物作为构成单元的聚合物可通过所述<1>~所述<10>中记载的任一种乙炔属化合物,分子内具有2个选自-CHO基、-COOH基、-COOR¹基、-CSOH基、-COSH基、-CSSH基、-NCO基、-NSO基中的任意基团的化合物、四羧酸二酐,以及所述通式(1)以外的分子内具有2个以上的氨基的取代或未取代的烃化合物(二胺化合物)以及/或二醇化合物根据需要与单醛化合物一起反应而制备。在此,R¹与前述R'同义,其中优选不为氢原子。其中,R¹优选未取代或任意取代的碳原子数为1~12的烃基,更优选碳原子数为1~8的未取代的烃基,更优选碳原子数为1~4的未取代的烷基。

[0114] 作为在分子内具有2个选自-CHO基、-COOH基、-COOR¹基、-CSOH基、-COSH基、-CSSH基、-NCO基、-NSO基中的任意基团的化合物,可以举出二醛类(例如,对苯二甲醛、异苯二甲醛、邻苯二甲醛、4-甲基邻苯二甲醛、4-甲基异苯二甲醛、2,5-二甲基对苯二甲醛、1,4-环己烷二醛、2-氟-1,4-苯二醛、3-甲氧基-1,4-苯二醛、1,6-己烷二醛、4,4'-二醛联苯、2,2-双(4-醛苯基)丙烷、1,3-二乙酰基苯、1,4-二乙酰基环己烷等)、二羧酸类(例如,对苯二甲酸、异邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、4-甲基邻苯二甲酸、4-甲基异邻苯二甲酸、2,5-二甲基对苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、2-氟-1,4-苯二羧酸、3-甲氧基-1,4-苯二羧酸、1,6-己烷二羧酸、4,4'-二羧基联苯、2,2-双(4-羧基苯基)丙烷、双(4-羧基苯基)砜、4,4'-二羧基二苯甲酮、4,4'-二羧基联苯基醚、3,3'-二羧基联苯、2,2-双(3-羧基苯基)丙烷、双(3-羧基苯基)砜、3,3'-二羧基二苯甲酮、4,4'-二羧基-3,3'-二甲基联苯基醚、4,4'-二羧基-3,3'-二甲基联苯、2,2-双(4-羧基-3-甲基苯基)丙烷、双(4-羧基-3-甲基苯基)砜、4,4'-二羧基-3,3'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二羧基-3,3'-二氯联苯、2,2-双(4-羧基-3-氯苯基)丙烷、双(4-羧基-3-氯苯基)砜、4,4'-二羧基-3,3'-二氯二苯甲酮、丙二酸、乙基丙二酸、马来酸、琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二甲基吡啶酸、吡啶二甲酸等)、二酯类(例如,异邻苯二甲酸二甲酯、异邻苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、4-甲基邻苯二甲酸二甲酯、4-甲基异邻苯二甲酸二甲酯、2,5-二甲基对苯二甲酸二甲酯、1,4-环己烷二羧酸二甲酯、1,4-环己烷二羧酸二乙酯、2-氟-1,4-苯二羧酸二甲酯、3-甲氧基-1,4-苯二羧酸二甲酯、1,6-己烷二羧酸二甲酯、4,4'-二甲氧基羰基联苯酯、2,2-双(4-甲氧基羰基苯基)丙烷、2,2-双(4-乙氧基羰基苯基)丙烷、双(4-甲氧基羰基苯基)砜、4,4'-二甲氧基羰基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基羰基联苯基醚、3,3'-二甲氧基羰基联苯、2,2-双(3-甲氧基羰基苯基)丙烷、双(3-甲氧基羰基苯基)砜、3,3'-二甲氧基羰基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基羰基-3,3'-二甲基联苯基醚、4,4'-二甲氧基羰基-3,3'-二甲基联苯、2,2-双(4-甲氧基羰基-3-甲基苯基)丙烷、双(4-甲氧基羰基-3-甲基苯基)砜、4,4'-二甲氧基羰基-3,3'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基羰基-3,3'-二氯联苯、2,2-双(4-甲氧基羰基-3-氯苯基)丙烷、双(4-甲氧基羰基-3-氯苯基)砜、4,4'-二甲氧基羰基-3,3'-二氯二苯甲酮、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二甲酯、马来酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、2,2-二甲基琥珀酸二甲酯、2,3-二甲基琥珀酸二甲

酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、二甲基吡啶酸二甲酯、吡啶二甲酸二甲酯等)、二硫代羧酸类(例如,己烷二硫代 s-酸、己烷二硫代二羧酸)、二异氰酸酯类(例如,甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯等)、二硫代异氰酸酯类(例如,1,4-亚苯基二硫代异氰酸酯、1,3-亚苯基二硫代异氰酸酯、1,4-环己基二异硫氰酸酯、5-甲基 1,3-亚苯基二硫代异氰酸酯等)等。

[0115] 作为可在本发明的聚合物中使用的所述通式(1)以外的二胺化合物,没有特别的限定,具体而言,可以举出例如以下的二胺化合物。对苯二胺、间苯二胺、邻苯二胺、1,4-二氨基-2-甲基苯、1,3-二氨基-4-甲基-苯、1,3-二氨基-4-氯-苯、1,3-二氨基-4-乙酰基氨基-苯、1,3-双氨基乙基-苯、己二胺、3,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二氯联苯、2,2'-二氟-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氟-5,5'-二氨基联苯、3,3'-二氟-5,5'-二氨基联苯、2,2'-二氯-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氯-5,5'-二氨基联苯、3,3'-二氯-5,5'-二氨基联苯、2,2'-二溴-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二溴-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二溴-5,5'-二氨基联苯、3,3'-二溴-5,5'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二胺联苯、3,3'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-5,5'-二氨基联苯、3,3'-双(三氟甲基)-5,5'-二氨基联苯、2,2'-双(三氯甲基)-4,4'-二胺联苯、3,3'-双(三氯甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氯甲基)-5,5'-二氨基联苯、3,3'-双(三氯甲基)-5,5'-二氨基联苯、2,2'-双(三溴甲基)-4,4'-二胺联苯、3,3'-双(三溴甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三溴甲基)-5,5'-二氨基联苯、3,3'-双(三溴甲基)-5,5'-二氨基联苯、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯基醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基砒、3,4'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基砒、双(4-氨基-3-甲基苯基)砒、双(4-氨基-3-氯苯基)砒、双(4-氨基苯基)砒、双(3-氨基苯基)砒、双(5-氟-4-氨基苯基)砒、双(5-氟-3-氨基苯基)砒、双(5-氯-4-氨基苯基)砒、双(5-氯-3-氨基苯基)砒、双(5-溴-4-氨基苯基)砒、双(5-溴-3-氨基苯基)砒、双(5-三氟甲基-4-氨基苯基)砒、双(5-三氟甲基-3-氨基苯基)砒、双(5-三氯甲基-4-氨基苯基)砒、双(5-三氯甲基-3-氨基苯基)砒、双(5-三溴甲基-4-氨基苯基)砒、双(5-三溴甲基-3-氨基苯基)砒、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-二(3-氨基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)丙烷、2,2-二(3-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基-3-氯苯基)丙烷;1,1-二(3-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-二(4-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1-(3-氨基苯基)-1-(4-氨基苯基)-1-苯基乙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基

基苯甲酰基)苯、1,3-双(3-氨基- α , α -二甲基苄基)苯、1,3-双(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯、1,4-双(3-氨基- α , α -二甲基苄基)苯、1,4-双(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯、1,3-双(3-氨基- α , α -双三氟甲基苄基)苯、1,3-双(4-氨基- α , α -双三氟甲基苄基)苯、1,4-双(3-氨基- α , α -双三氟甲基苄基)苯、1,4-双(4-氨基- α , α -双三氟甲基苄基)苯、2,6-双(3-氨基苯氧基)苯甲腈、2,6-双(3-氨基苯氧基)吡啶;4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-氟-4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-氟-3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-氯-4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-氯-3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-溴-4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-溴-3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-三氟甲基-3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-三氯甲基-4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-三氯甲基-3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-三溴甲基-4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(5-三溴甲基-3-氨基苯氧基)苯基)砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)甲烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷;1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯;4,4'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砜、4,4'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]二苯基砜、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮;6,6'-双(3-氨基苯氧基)3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双(1,2-二氢化茚)、6,6'-双(4-氨基苯氧基)3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双(1,2-二氢化茚)、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、1,3-双(4-氨基丁基)四甲基二硅氧烷、 α , ω -双(3-氨基丙基)聚二甲基硅氧烷、 α , ω -双(3-氨基丁基)聚二甲基硅氧烷、二氨基聚硅氧烷等。

[0116] 上述例示的二胺化合物适合单独使用或混合使用。另外,二胺化合物也可为将上述二胺化合物的芳香环上的氢原子的一部分或全部被选自氟原子、甲基、甲氧基、三氟甲基以及三氟甲氧基中的取代基所取代了的二胺。另外,为了导入支链,也可将二胺化合物的一部分代替为三胺类、四胺类。作为上述三胺类的具体例,可以举出例如副蔷薇苯胺等。

[0117] 作为可使用于本发明的聚合物的四羧酸二酐,没有特别的限定,具体而言,可以举出例如以下的化合物。苯均四酸二酐、3-氟苯均四酸二酐、3-氯苯均四酸二酐、3-溴苯均四酸二酐、3-三氟甲基苯均四酸二酐、3-三氯甲基苯均四酸二酐、3-三溴甲基苯均四酸二酐、3,6-二氟苯均四酸二酐、3,6-二氯苯均四酸二酐、3,6-二溴苯均四酸二酐、3,6-双三氟甲

基苯均四酸二酐、3,6-双三氯甲基苯均四酸二酐、3,6-双三溴甲基苯均四酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、双(2,3-二羧基苯基)醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、双(2,3-二羧基苯基)硫醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)硫醚二酐、双(2,3-二羧基苯基)砜二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,3-双(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)联苯基二酐、2,2-双[(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴酸二酐、9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴酸二酐、4,4'-联苯基双(三苯六甲酸单酯酸酐)、对亚苯基双(三苯六甲酸单酯酸酐)、对甲基亚苯基双(三苯六甲酸单酯酸酐)、对(2,3-二甲基亚苯基)双(三苯六甲酸单酯酸酐)、1,4-萘双(三苯六甲酸单酯酸酐)、2,6-萘双(三苯六甲酸单酯酸酐)、2,2-双[4-(三苯六甲酸单酯酸酐)苯基]丙烷、2,2-双[4-(三苯六甲酸单酯酸酐)苯基]六氟丙烷、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-菲四羧酸二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷二酐、1-(2,3-二羧基苯基)-3-(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、亚乙基四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐等。

[0118] 上述例示的四羧酸二酐适合单独使用或混合使用。另外,上述四羧酸二酐中的任一种,也可将上述芳香环上的氢原子的一部分或全部用选自氟原子、甲基、甲氧基、三氟甲基以及三氟甲氧基中的取代基所取代而使用。

[0119] 另外,为了导入支链,也可将四羧酸二酐的一部分替换为六羧酸三酐类、八羧酸四酐类。

[0120] 作为在本发明的聚合物中使用二醇时可使用的二醇化合物,没有特别的限定,具体而言,可以列举以下的化合物。例如,4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、双(4-羟基苯基)砜、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基联苯醚、3,3'-二羟基联苯、2,2-双(3-羟基苯基)丙烷、双(3-羟基苯基)砜、3,3'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基联苯醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基联苯、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)砜、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二羟基-3,3'-二氯联苯、2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、双(4-氨基-3-氯苯基)砜、4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲酮、1,4-二羟基苯、1,3-二羟基苯、1,4-二羟基-2-甲基苯、1,3-二羟基-4-甲基-苯、1,3-二羟基-4-氯-苯、1,3-二羟基-4-乙酰基-苯、1,3-双羟基乙基-苯、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇、环己二醇、1,6-双羟基甲基环己烷、正戊二醇等,并不限于于此。

[0121] 作为本发明的聚合物中使用单醛化合物时可使用的单醛化合物,没有特别的限定,具体而言,可以列举以下的化合物。可以举出甲醛、乙醛、三噁烷、丙醛、苯甲醛等。其中,优选甲醛、乙醛。

[0122] 作为含有本发明的炔属化合物作为构成单元的聚合物中使用的其它构成单元,其

中,从原料的获得性以及被广泛使用的观点出发,优选二羧酸类、二酯类、二异氰酸酯类、四羧酸二酐类、二胺类、二醇类,更优选二羧酸类、二酯类、四羧酸二酐类、二胺类、二醇类。特别优选为四羧酸二酐类、二胺类、二醇类、二酯类。

[0123] 作为对含有本发明的炔属化合物作为构成单元的缩合聚合物进行制备、衍生的方法,可以举出使所述<1>~所述<10>中记载的任一种炔属化合物与分子内具有-COOH基、-CSOH基、-COSH基、-CSSH基的化合物反应时,先将这些化合物转化为对缩合反应具有高活性的中间体,再使其与所述<1>~所述<10>中记载的任一种炔属化合物反应的方法;或在催化剂的存在下使所述<1>~所述<10>中记载的任一种炔属化合物与分子内具有2个选自-CHO基、-COOH基、-COOR基、-CSOH基、-COSH基、-CSSH基、-NCO基、-NSO基中的任意基团的化合物、四羧酸二酐、以及分子内具有2个以上氨基的取代或未取代的烃化合物(二胺类)、以及/或二醇化合物、根据需要使用的单醛化合物直接缩合或加成的方法。

[0124] 作为本发明的聚合物的制造方法,没有特别的限定,可以通过使用上述炔属化合物与上述单体或单体混合物来制备本发明的聚合物。

[0125] 例如,作为制造本发明的聚酰胺系聚合物的方法,可以利用经过聚酰胺酸后进行闭环来酰亚胺化的方法、经过聚异酰亚胺的方法、将一部分酰亚胺化后再经过聚酰胺酸形成嵌段聚酰胺的方法等,但在制造本发明中含有的聚酰胺系聚合物的方面没有特别的限定。在溶解了二胺等胺化合物的有机溶剂中分散酸酐并进行搅拌,使之完全溶解并聚合的方法;使酸酐在有机溶剂中溶解以及/或分散后,使用胺化合物使之聚合的方法;使酸酐与胺化合物的混合物在有机溶剂中反应进行聚合的方法等公知的聚合方法。酰亚胺化中,通过聚酰胺酸的环化来生成水,但优选将这些水通过与苯、甲苯、二甲苯或四氢化萘等共沸而从反应系中除去,来促进酰亚胺化,另外,若使用乙酸酐等脂肪族酸酐或芳香族酸酐之类的脱水剂,则酰亚胺化反应容易进行。

[0126] 另外,作为可根据需要使用的、在反应体系中加入缩聚促进剂使反应快速完成的上述缩聚促进剂催化剂,可以例示碱性缩聚促进剂以及酸性缩聚促进剂,也可并用两种。作为所述碱性缩聚促进剂,可以列举例如,N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、吡啶、喹啉、异喹啉、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶、2,4-二甲吡啶、三乙基胺、三丁基胺、三戊基胺、N-甲基吗啉、二氮杂双环十一碳烯、二氮杂双环壬烯等。其中,从获得性或反应促进性等的观点出发,优选二氮杂双环十一碳烯、二氮杂双环壬烯、甲基吡啶、吡啶、三乙基胺,更优选吡啶、三乙基胺。作为酸性缩聚促进剂,可以列举例如安息香酸、邻羟基安息香酸、间羟基安息香酸、对羟基安息香酸、2,4-二羟基安息香酸、对羟基苯基乙酸、4-羟基苯基丙酸、磷酸、对苯酚磺酸、对甲苯磺酸、巴豆酸等。

[0127] 使上述缩聚促进剂的使用量相对于含有所述通式(1)所示的化合物的胺或二胺成分为1~50摩尔%、优选为5~35摩尔%,通过使用这些缩聚促进剂,可较低地设定反应温度,因此不仅可以防止成为经常引起着色的原因的加热所导致的副反应,反应时间也大幅度缩短,非常经济。

[0128] 作为聚酰胺酸的聚合温度,优选为60℃以下,从反应高效、且聚酰胺酸的粘度容易上升的观点出发,更优选为40℃以下。

[0129] 含有本发明的炔属化合物作为构成单元的聚合物的分子量没有特别的限定,以重量平均分子量计为300~1000000,优选为500~200000,从操作性或固化性等的观点更优

选 1000 ~ 50000。将分子量约 10000 以下的化合物称为低聚物。

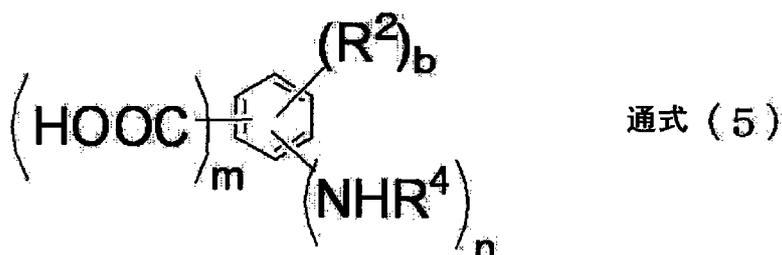
[0130] 作为聚合物的制造中可使用的溶剂,可以举出例如四甲基尿素、N, N- 二甲基乙基尿素之类的尿素类、二甲基亚砷、二苯基砷、四甲基砷之类的亚砷或砷类、N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc)、N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、N, N' - 二乙基乙酰胺、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)、 γ - 丁内酯、六甲基磷酸三酰胺之类的酰胺类、或磷酸胺类非质子性溶剂、氯仿、二氯甲烷等卤素化烷基类、苯、甲苯等芳香族烃类、苯酚、甲酚等苯酚类、二甲基醚、二乙基醚、对甲酚甲基醚等的醚类等。通常是单独使用这些溶剂,但根据需要也可适当组合 2 种以上。其中,优选使用 DMF、DMAc、NMP 等酰胺类。

[0131] 上述制造方法中,从防止反应性以及目的物的乙炔基的分解或反应的观点出发,优选先将这些化合物转化成对缩合反应活性高的中间体再与所述 <1> ~ 所述 <10> 中记载的任一种炔属化合物反应的方法。

[0132] 关于含有本发明的炔属化合物作为构成单元的聚合物的制造方法,适合参考在新高分子实验学 (高分子学会编、共立出版)、实验化学讲座 28 卷 (日本化学会编、丸善) 等中记载的方法来制造。

[0133] 本发明的另一方案是一种制造方法,其特征在于,先将下述通式 (5) 所示的炔属化合物的氨基保护后再经过通式 (6) 所示的化合物使其与具有炔基的通式 (7) 所示的化合物进行缩合反应,制造通式 (1) 中 -B- 为通式 (3) 时的炔属化合物。

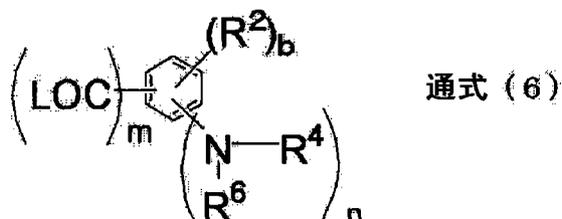
[0134]



[0135] R^2 、 b 、 m 分别与通式 (1) 中 -A- 为通式 (2) 时的 R^2 、 b 、 m 同义,优选的范围也同样。

[0136] 作为通式 (5) 所示的化合物,可以举出氨基安息香酸类 (例如,3- 氨基安息香酸、4- 氨基安息香酸、4- 氨基安息香酸水和物、5- 氨基安息香酸水和物、2- 甲基 -3- 氨基安息香酸、2,6- 二甲基 4- 氨基安息香酸、2- 苯基 -5- 氨基安息香酸、4- 氟 -5- 氨基安息香酸、3- 氨基安息香酸盐盐酸盐、4- 氨基安息香酸盐盐酸盐、2- 甲基 -5- 氨基安息香酸甲磺酸盐、2,6- 二甲基 4- 氨基安息香酸草酸盐、2- 苯基 -5- 氨基安息香酸硫酸盐等)、氨基邻苯二甲酸类 (例如,4- 氨基邻苯二甲酸、5- 氨基异邻苯二甲酸、2- 氨基对苯二甲酸、2- 氨基异邻苯二甲酸、2- 氨基 -5- 甲基对苯二甲酸、2- 氨基 -5- 甲氧基对苯二甲酸、2- 氨基 -5- 环己基对苯二甲酸、5- 氨基 -4- 甲基异邻苯二甲酸、5- 氨基 -4- 甲氧基异邻苯二甲酸、5- 氨基 -4- 氟代异邻苯二甲酸、4- 氨基 -5- 甲基邻苯二甲酸、4- 氨基 -5- 甲氧基邻苯二甲酸、4- 氨基 -5- 乙氧基邻苯二甲酸等)、二氨基安息香酸类 (例如,3,5- 二氨基安息香酸、3,4- 二氨基安息香酸、3,5- 双 (N- 甲基氨基) 安息香酸、3,4- 双 (N- 甲基氨基) 安息香酸、3,5- 二氨基安息香 -2 水和物、3,4- 二氨基安息香酸 -2- 水和物、2- 甲基 -3,5- 二氨基安息香酸、2,6- 二甲基 -3,5- 二氨基安息香酸、2,6- 二甲基 -3,5- 双 (N- 甲基氨基) 安息香酸、2- 苯基 -3,5- 二氨基安息香酸、4- 氟 -3,5- 二氨基安息香酸、3,5- 二氨基安息香酸盐盐酸盐、3,4- 二氨基安息香酸盐盐酸盐、2- 甲基 -3,5- 二氨基安息香酸甲磺酸盐、2,6- 二甲基 3,5- 二氨基安息香酸

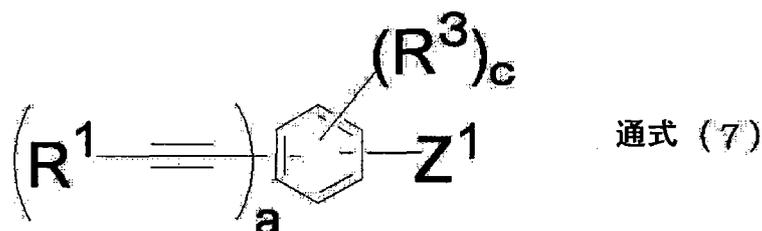
草酸盐、2- 苯基 -3,5- 二氨基安息香酸硫酸盐等)、三氨基安息香酸类 (例如, 2,4,6- 三氨基安息香酸等)、四氨基安息香酸类 (例如, 2,3,5,6, 四氨基安息香酸)、二氨基邻苯二甲酸类 (例如, 4,5- 二氨基邻苯二甲酸等) 等。其中, 从原料的获得性的观点出发, 优选 3- 氨基安息香酸、4- 氨基安息香酸、5- 氨基安息香酸、4- 氨基邻苯二甲酸、5- 氨基异邻苯二甲酸、2- 氨基对苯二甲酸、3,5- 二氨基安息香酸、3,4- 二氨基安息香酸, 更优选为 3- 氨基安息香酸、4- 氨基邻苯二甲酸、5- 氨基异邻苯二甲酸、2- 氨基对苯二甲酸、3,5- 二氨基安息香酸。
[0137]



[0138] 通式 (6) 所示的化合物是从所述通式 (5) 中衍生而来的化合物, R^6 表示用作氨基的保护基的官能基。具体而言, 可使用非专利文献 4 (PROTECTIVE GROUPS in ORGANIC SYNTHESIS) 中作为氨基的保护基而记载的化合物的任一种使用, 具体而言, 可以举出乙酰基、苄基氧基羰基 (BOM) 基、2-(三甲基甲硅烷基) 乙氧基羰基 (TEOC) 基、叔丁氧基羰基 (Boc) 基、芳氧基羰基 (AOC) 基、2,2,2- 三氯乙氧基羰基 (Troc) 基、9- 芴基甲氧基羰基 (Fmoc) 基、甲苯磺酰基 (Ts) 基、甲磺酰基 (Ms) 基等。其中, 优选叔丁氧基羰基、乙酰基。

[0139] L 为一价的脱离基, 只要通过与氨基或羟基的反应能够与氮原子或氧原子置换即可, 没有特别的限定。优选举出卤素原子 (例如, 氟、氯、溴、碘)、磺酸酯基 (例如, 甲磺酸酯、甲苯磺酸酯、三氟甲磺酸酯 (トリフレート))、甲磺酰基、烷氧基羰基、二偶氮鎊基、三烷基铵基 (例如, 三甲基铵) 等。更优选为卤素原子、甲磺酰基、磺酸酯基、烷氧基羰基, 更优选卤素原子或甲磺酰基。 R^2 、 b 、 m 是与通式 (1) 中 -A- 为通式 (2) 时的 R^2 、 b 、 m 同义, 优选的范围也同样。

[0140]



[0141] 通式 (7) 中, Z^1 表示 -OH 或 -NHR (R 与通式 (1) 中的 R 同义。)。 R^1 、 R^3 、 a 、 c 分别与通式 (1) 中 -A- 为通式 (2) 时的 R^1 、 R^3 、 a 、 c 同义, 优选的范围也同样。

[0142] 作为通式 (7) 所示的化合物, 可以举出苯胺类 (例如, 间乙炔基苯胺、对乙炔基苯胺、邻乙炔基苯胺、5- 乙炔基 -2- 甲基苯胺、3- 乙炔基 -4- 甲基苯胺、5- 乙炔基 -3- 氟苯胺、3- 乙炔基 -4- 氟苯胺、3- 乙炔基 -4- 甲氧基苯胺、3- 乙炔基 -4- 乙氧基苯胺、2,6- 二甲基 -4- 乙炔基苯胺、2,3- 二乙炔基苯胺、3,4- 二乙炔基苯胺、3,5- 二乙炔基苯胺、3,6- 二乙炔基苯胺、2,4,6- 三乙炔基苯胺、间丙炔基苯胺、间丁炔基苯胺、间己炔基苯胺、间十二烷基乙炔基苯胺、间叔丁基乙炔基苯胺、间环己基乙炔基苯胺、间 3- 吡啶基乙炔基苯胺、间 2- 吡啶基乙炔基苯胺、间萘基乙炔基苯胺、间喹啉基乙炔基苯胺、间 (3- 羟基 -3- 甲基 -1- 丁

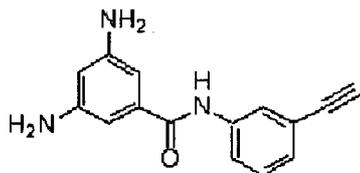
炔基)苯胺、3-(3-羟基-3-甲基-1-丁炔基)-5-甲基苯胺、间三甲基甲硅烷基乙炔基苯胺、间乙炔基甲苯胺、对乙炔基甲苯胺、邻乙炔基-对氯苯胺、2,3-二乙炔基-5-甲基苯胺、3,4-二乙炔基甲苯胺、3,5-二乙炔基甲苯胺、4-氯-3,6-二乙炔基苯胺、间丙炔基甲苯胺、间丁炔基甲苯胺、间己炔基甲苯胺、3-十二烷基乙炔基-5-甲氧基苯胺、3-叔丁基乙炔基-5-氯苯胺、3-环己基乙炔基-5-氯苯胺、间(2-羟基丙基-2-乙炔基)甲苯胺、间三甲基甲硅烷基乙炔基甲苯胺等)、N-甲基-间乙炔基苯胺、N-甲基-对乙炔基苯胺、N-甲基-5-乙炔基-2-甲基苯胺、N-甲基-5-乙炔基-3-氟苯胺、N-甲基-3-乙炔基-4-甲氧基苯胺、N-乙基-3-乙炔基-4-乙氧基苯胺、N-甲基-2,6-二甲基-4-乙炔基苯胺、N-甲基-3,5-二乙炔基苯胺、N-甲基-2,4,6-三乙炔基苯胺、N-甲基-间丙炔基苯胺、N-甲基-间丁炔基苯胺、N-甲基-间叔丁基乙炔基苯胺、N-甲基-间环己基乙炔基苯胺、N-甲基-间3-吡啶基乙炔基苯胺、间(3-羟基-3-甲基-1-丁炔基)-N-甲基-苯胺、N-甲基-间三甲基甲硅烷基乙炔基苯胺、N-甲基-间乙炔基甲苯胺、N-甲基-2,3-二乙炔基-5-甲基苯胺、N-甲基-3,5-二乙炔基甲苯胺、N-甲基-间丁炔基甲苯胺、N-甲基-间(2-羟基丙基-2-乙炔基)甲苯胺、N-甲基-间三甲基甲硅烷基乙炔基甲苯胺等)、

[0143] 苯酚类(例如,间乙炔基苯酚、对乙炔基苯酚、邻乙炔基苯酚、5-乙炔基-2-甲基苯酚、3-乙炔基-5-氟苯酚、2,3-二乙炔基苯酚、3,4-二乙炔基苯酚、3,5-二乙炔基苯酚、3,6-二乙炔基苯酚、2,4,6-三乙炔基苯酚、间丙炔基苯酚、间丁炔基苯酚、间己炔基苯酚、间十二烷基乙炔基苯酚、间叔丁基乙炔基苯酚、间环己基乙炔基苯酚、间3-吡啶基乙炔基苯酚、间2-吡啶基乙炔基苯酚、间萘基乙炔基苯酚、间喹啉基乙炔基苯酚、间(2-羟基丙基-2-乙炔基)苯酚、间三甲基甲硅烷基乙炔基苯酚、间乙炔基甲酚、对乙炔基甲酚、邻乙炔基-对氯苯酚、3-乙炔基-4-甲基苯酚、3-乙炔基-4-甲氧基苯酚、3-乙炔基-4-乙氧基苯酚、3-乙炔基-4-氟苯酚、4-乙炔基-2,6-二甲基苯酚、2,3-二乙炔基-5-甲基苯酚、3,4-二乙炔基苯酚、3,5-二乙炔基苯酚、4-氯-3,6-二乙炔基苯酚、间丙炔基甲酚、间丁炔基甲酚、间己炔基甲酚、3-十二烷基乙炔基-5-甲氧基苯酚、3-叔丁基乙炔基-5-氯苯酚、3-环己基乙炔基-5-氯苯酚、间(2-羟基丙基-2-乙炔基)甲酚、间三甲基甲硅烷基乙炔基甲酚、间(3-羟基-3-甲基-1-丁炔基)苯酚等)等。

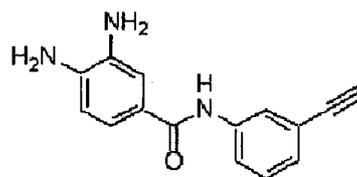
[0144] 其中,从原料的获得性、反应性的观点出发,优选间乙炔基苯胺、对乙炔基苯胺、邻乙炔基苯胺、2,3-二乙炔基苯胺、3,4-二乙炔基苯胺、3,5-二乙炔基苯胺、3,6-二乙炔基苯胺、间丙炔基苯胺、间己炔基苯胺、间叔丁基乙炔基苯胺、间环己基乙炔基苯胺、间3-吡啶基乙炔基苯胺、间三甲基甲硅烷基乙炔基苯胺、间乙炔基甲苯胺、间(3-羟基-3-甲基-1-丁炔基)苯胺、间乙炔基苯酚、对乙炔基苯酚、邻乙炔基苯酚、2,3-二乙炔基苯酚、3,4-二乙炔基苯酚、3,5-二乙炔基苯酚、3,6-二乙炔基苯酚、间丙炔基苯酚、间己炔基苯酚、间叔丁基乙炔基苯酚、间环己基乙炔基苯酚、间3-吡啶基乙炔基苯酚、间三甲基甲硅烷基乙炔基苯酚、间乙炔基甲酚、间(3-羟基-3-甲基-1-丁炔基)苯酚等,特别优选间乙炔基苯胺、对乙炔基苯胺、3,4-二乙炔基苯胺、3,5-二乙炔基苯胺、间丙炔基苯胺、间环己基乙炔基苯胺、间(3-羟基-3-甲基-1-丁炔基)苯胺、间乙炔基苯酚、对乙炔基苯酚、3,4-二乙炔基苯酚、3,5-二乙炔基苯酚、间丙炔基苯酚、间环己基乙炔基苯酚、间(3-羟基-3-甲基-1-丁炔基)苯酚。

[0145] 以下表示本发明的炔属化合物的具体例,但是并不限于此。

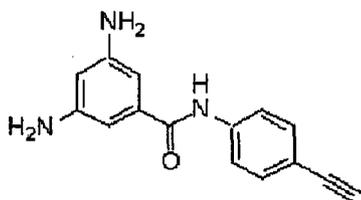
[0146]



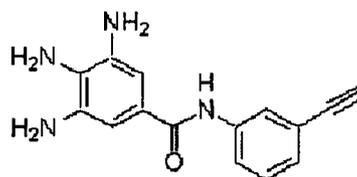
(1)-1 a



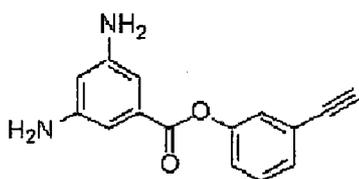
(1)-7 a



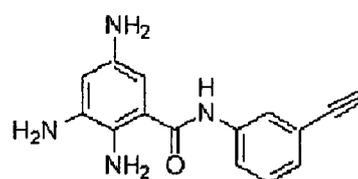
(1)-2 a



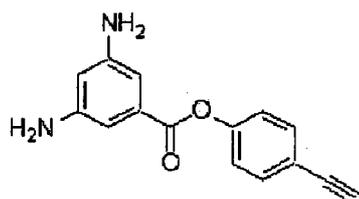
(1)-8 a



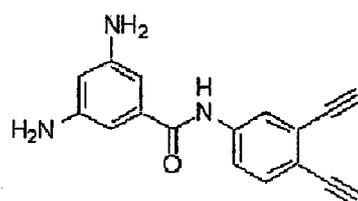
(1)-3 a



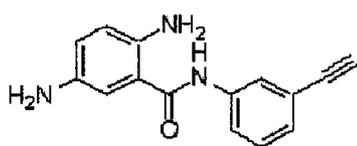
(1)-9 a



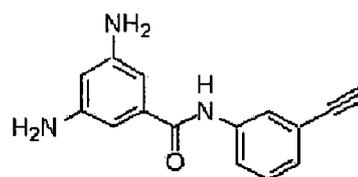
(1)-4 a



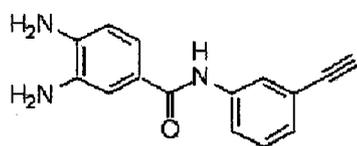
(1)-10 a



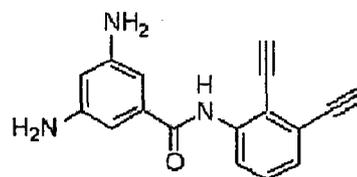
(1)-5 a



(1)-11 a

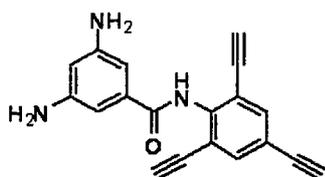


(1)-6 a

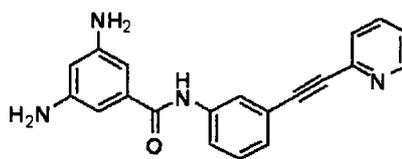


(1)-12 a

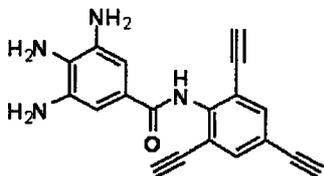
[0147]



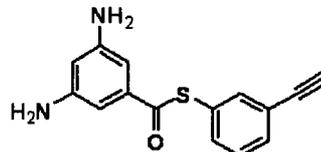
(1)-13a



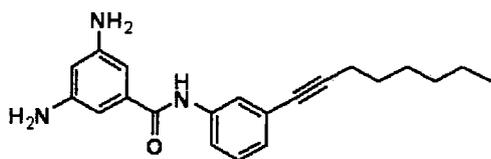
(1)-19 a



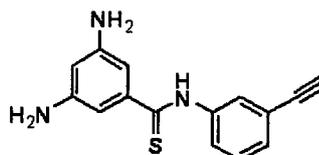
(1)-14 a



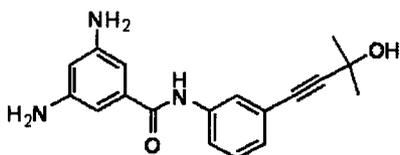
(1)-20 a



(1)-15a



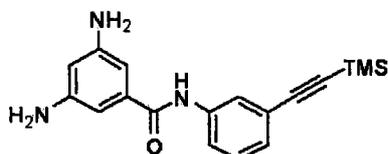
(1)-21a



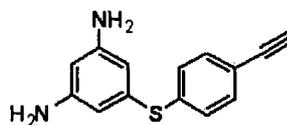
(1)-16 a



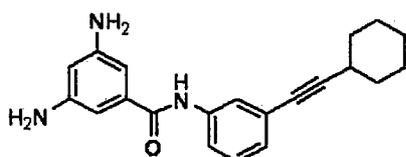
(1)-22 a



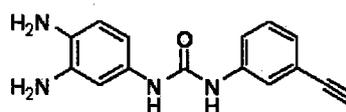
(1)-17 a



(1)-23 a

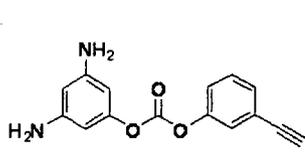


(1)-18 a

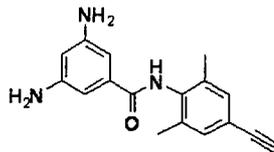


(1)-24 a

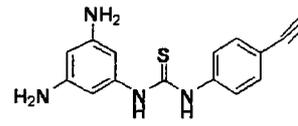
[0148]



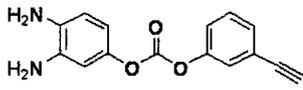
(1)-25 a



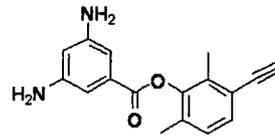
(1)-32 a



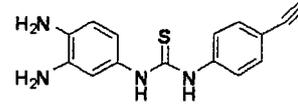
(1)-38 a



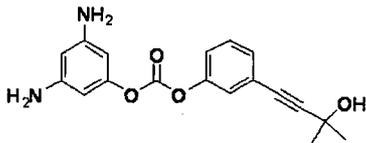
(1)-26 a



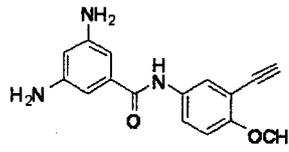
(1)-33 a



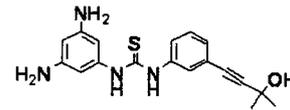
(1)-39 a



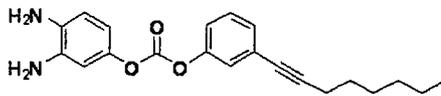
(1)-27 a



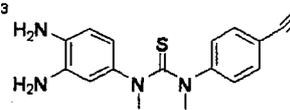
(1)-34 a



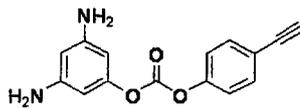
(1)-40 a



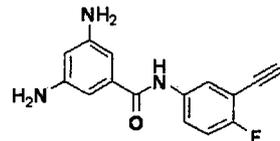
(1)-28 a



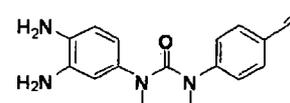
(1)-41 a



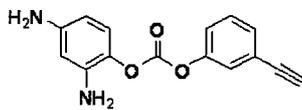
(1)-29 a



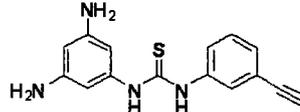
(1)-35 a



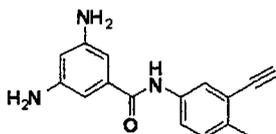
(1)-42 a



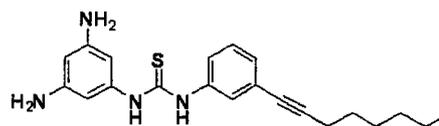
(1)-30 a



(1)-36 a

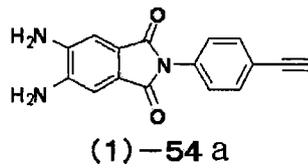
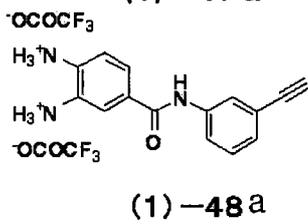
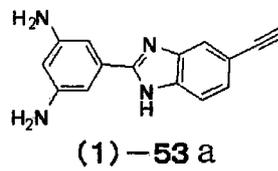
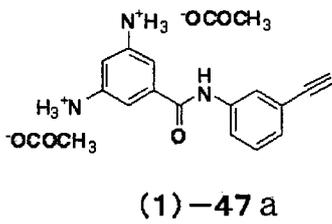
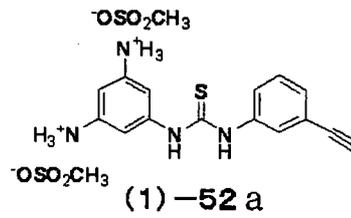
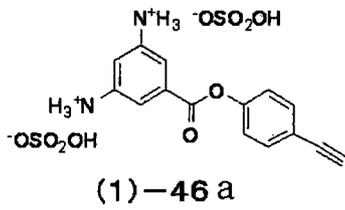
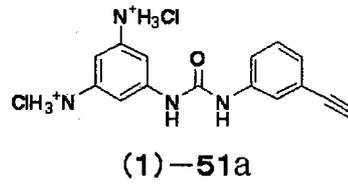
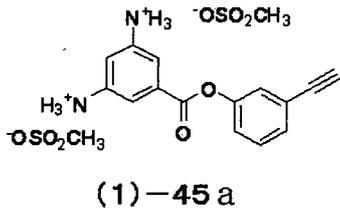
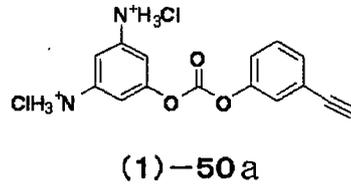
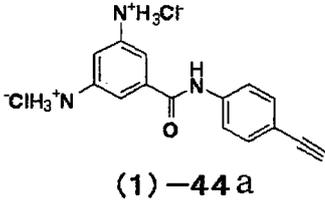
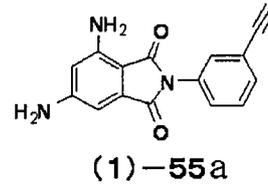
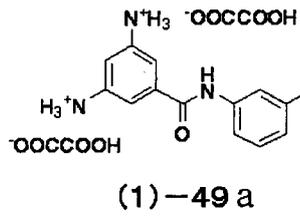
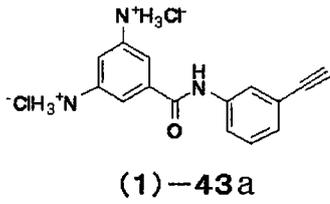


(1)-31 a

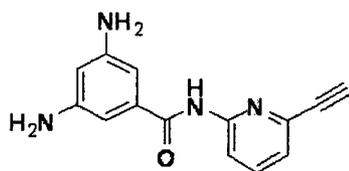


(1)-37 a

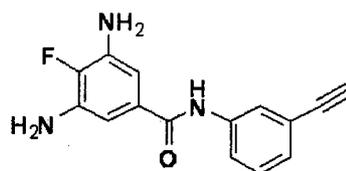
[0149]



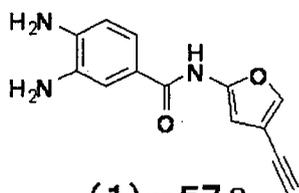
[0150]



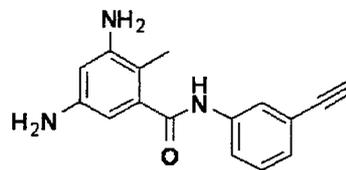
(1)-56 a



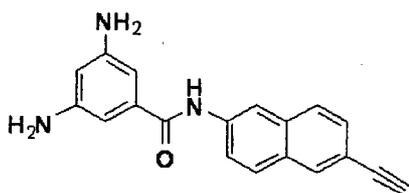
(1)-62 a



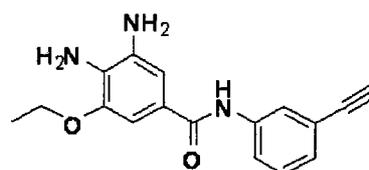
(1)-57 a



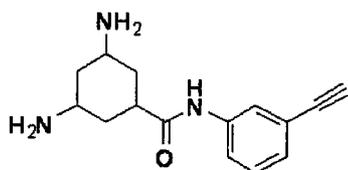
(1)-63 a



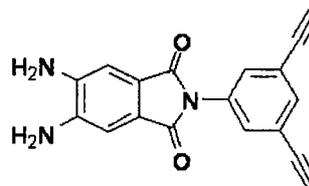
(1)-58 a



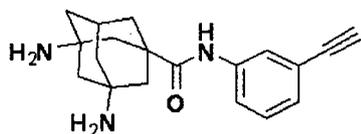
(1)-64 a



(1)-59 a



(1)-65 a

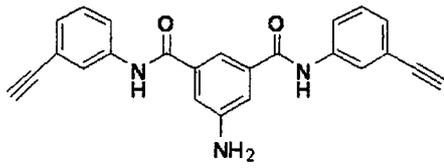


(1)-60 a

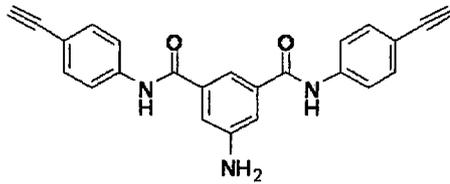


(1)-61a

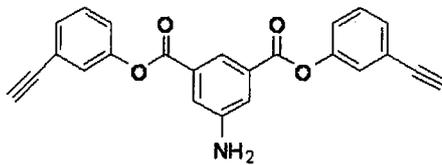
[0151]



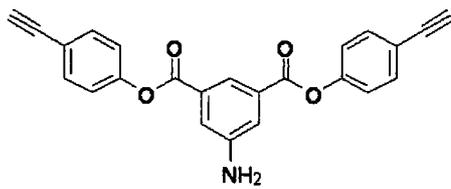
(1)-1



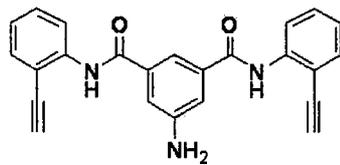
(1)-2



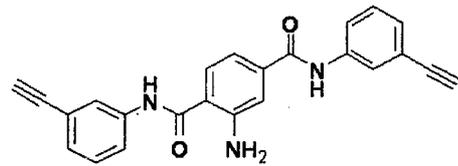
(1)-3



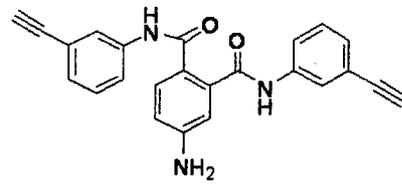
(1)-4



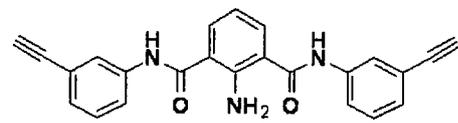
(1)-5



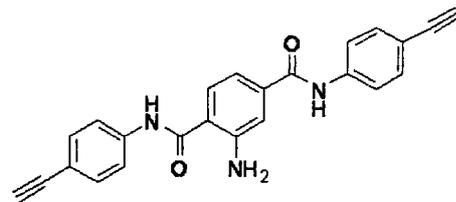
(1)-6



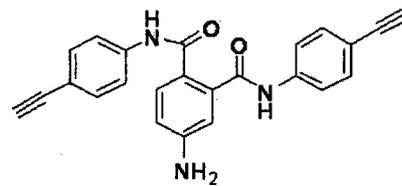
(1)-7



(1)-8

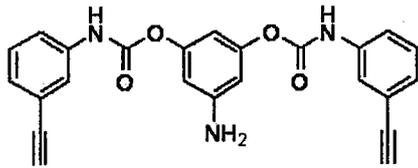


(1)-9

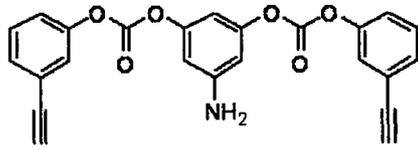


(1)-10

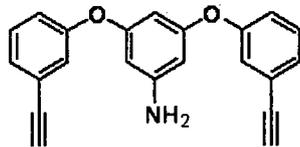
[0152]



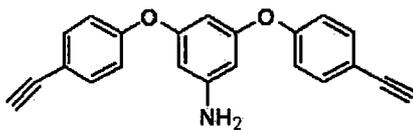
(1)-11



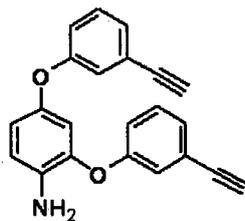
(1)-12



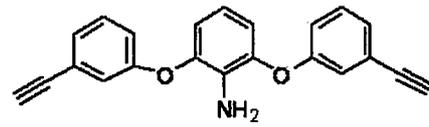
(1)-13



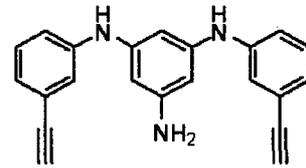
(1)-14



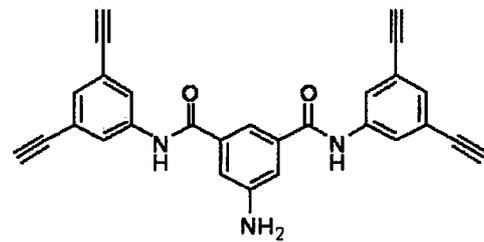
(1)-15



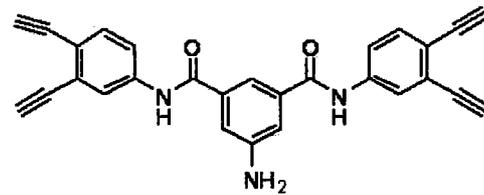
(1)-16



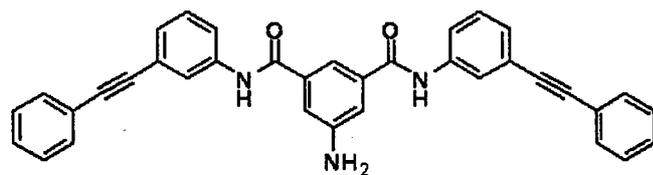
(1)-17



(1)-18

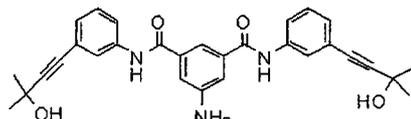


(1)-19

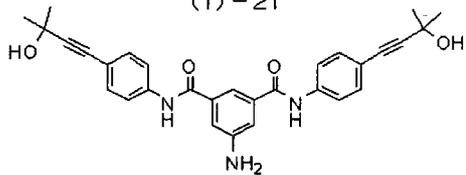


(1)-20

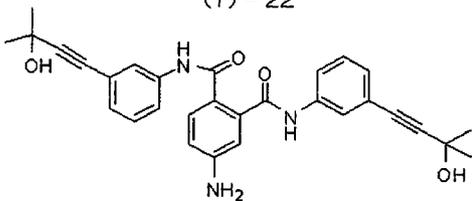
[0153]



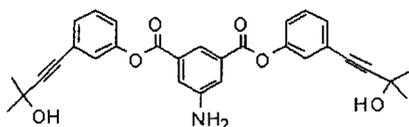
(1)-21



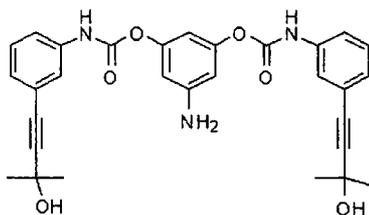
(1)-22



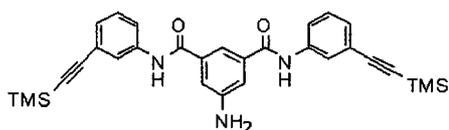
(1)-23



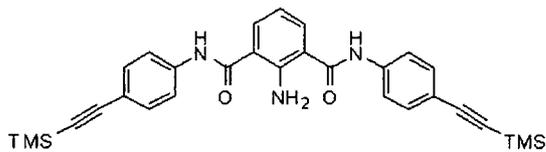
(1)-24



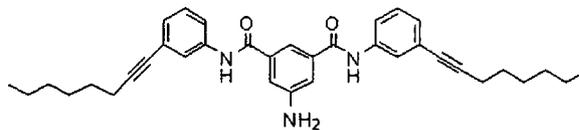
(1)-25



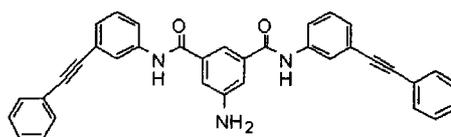
(1)-26



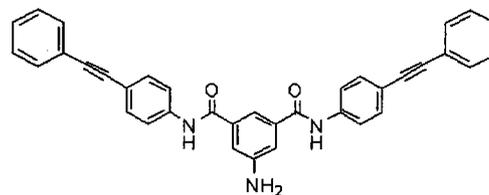
(1)-27



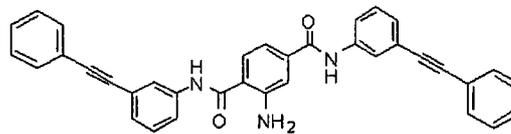
(1)-28



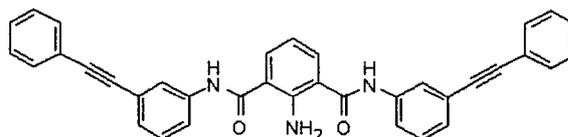
(1)-29



(1)-30

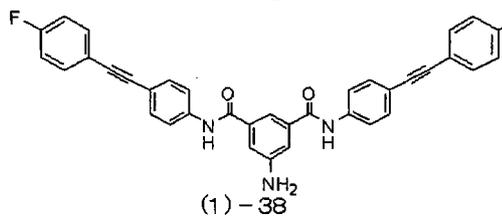
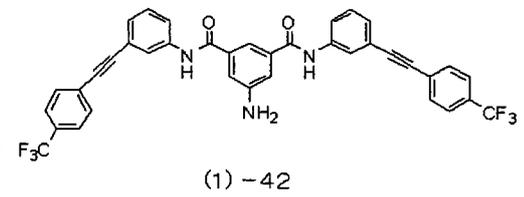
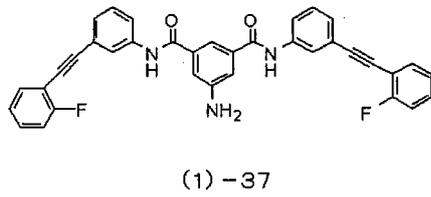
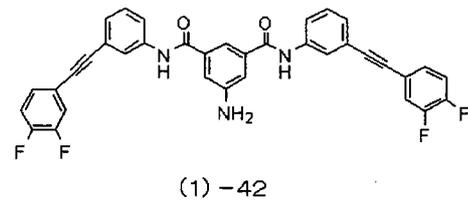
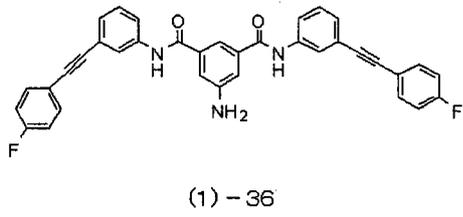
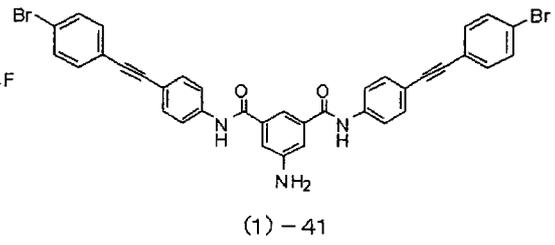
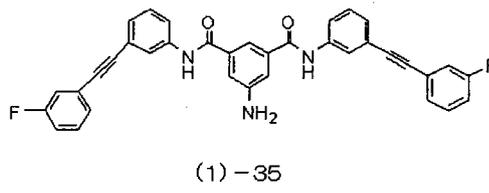
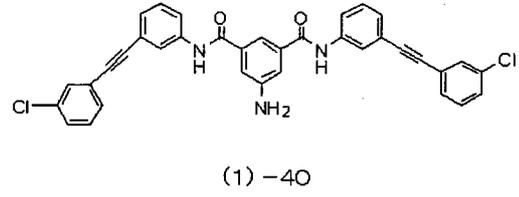
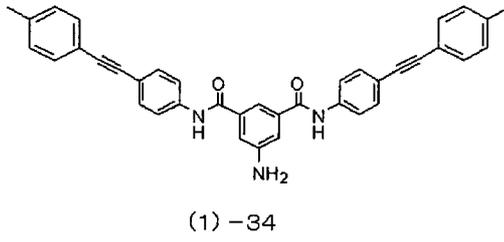
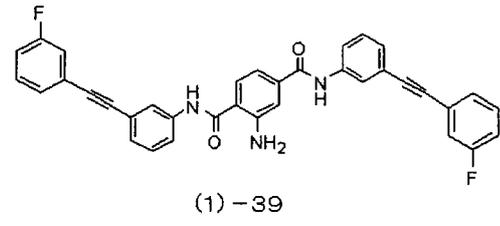
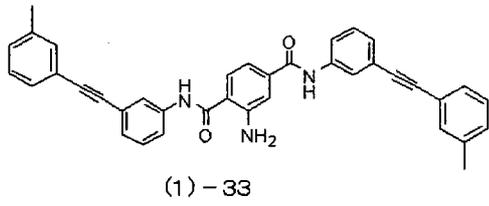


(1)-31

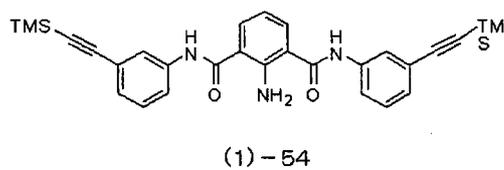
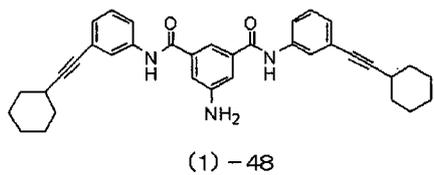
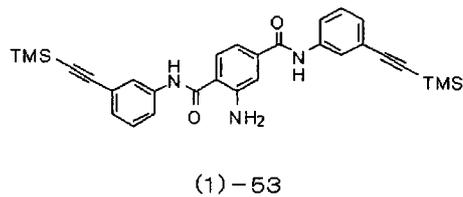
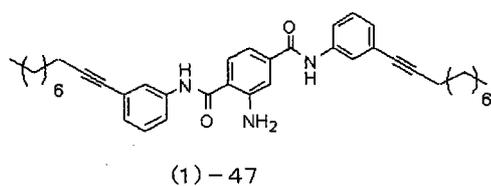
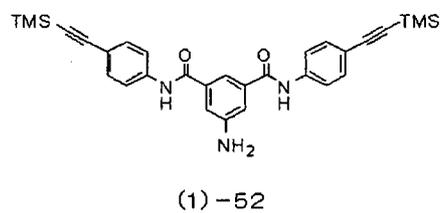
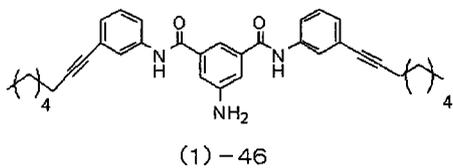
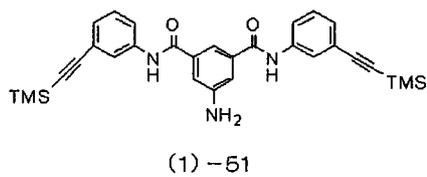
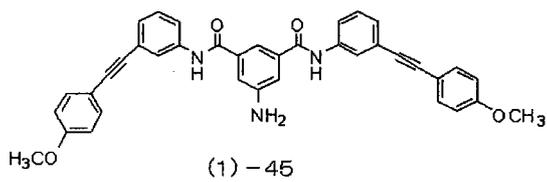
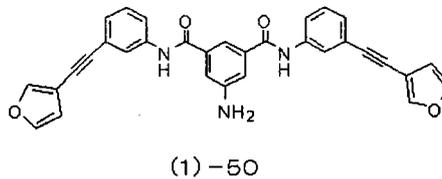
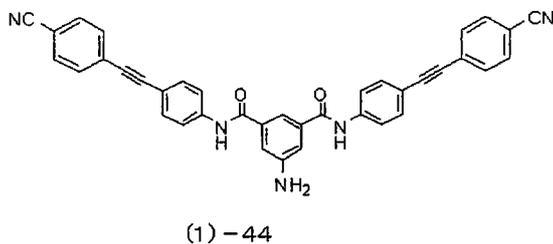
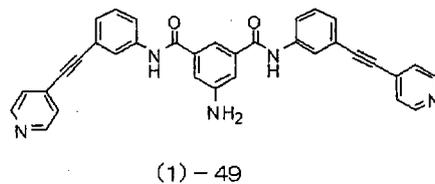
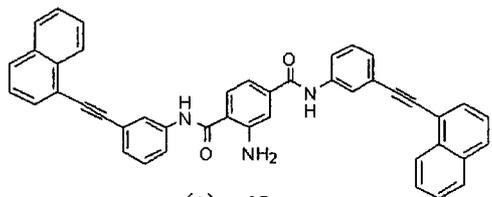


(1)-32

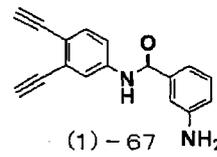
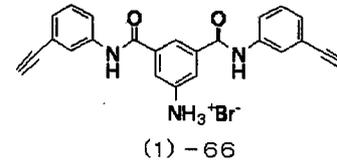
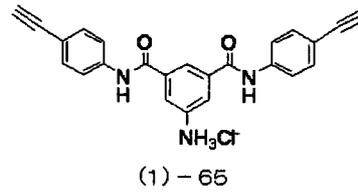
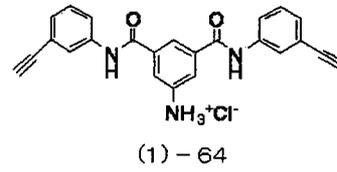
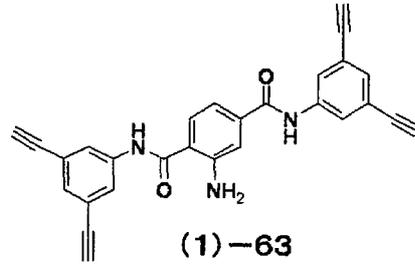
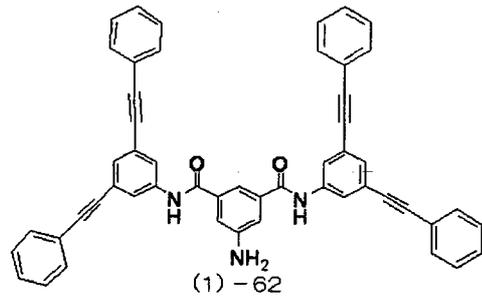
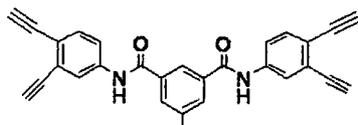
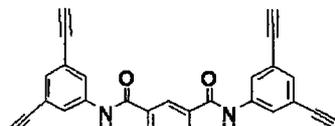
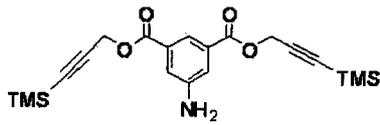
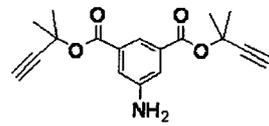
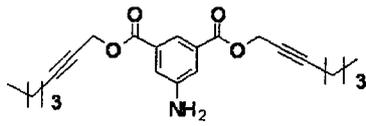
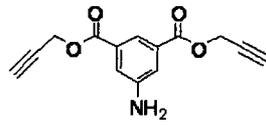
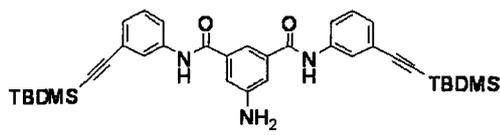
[0154]



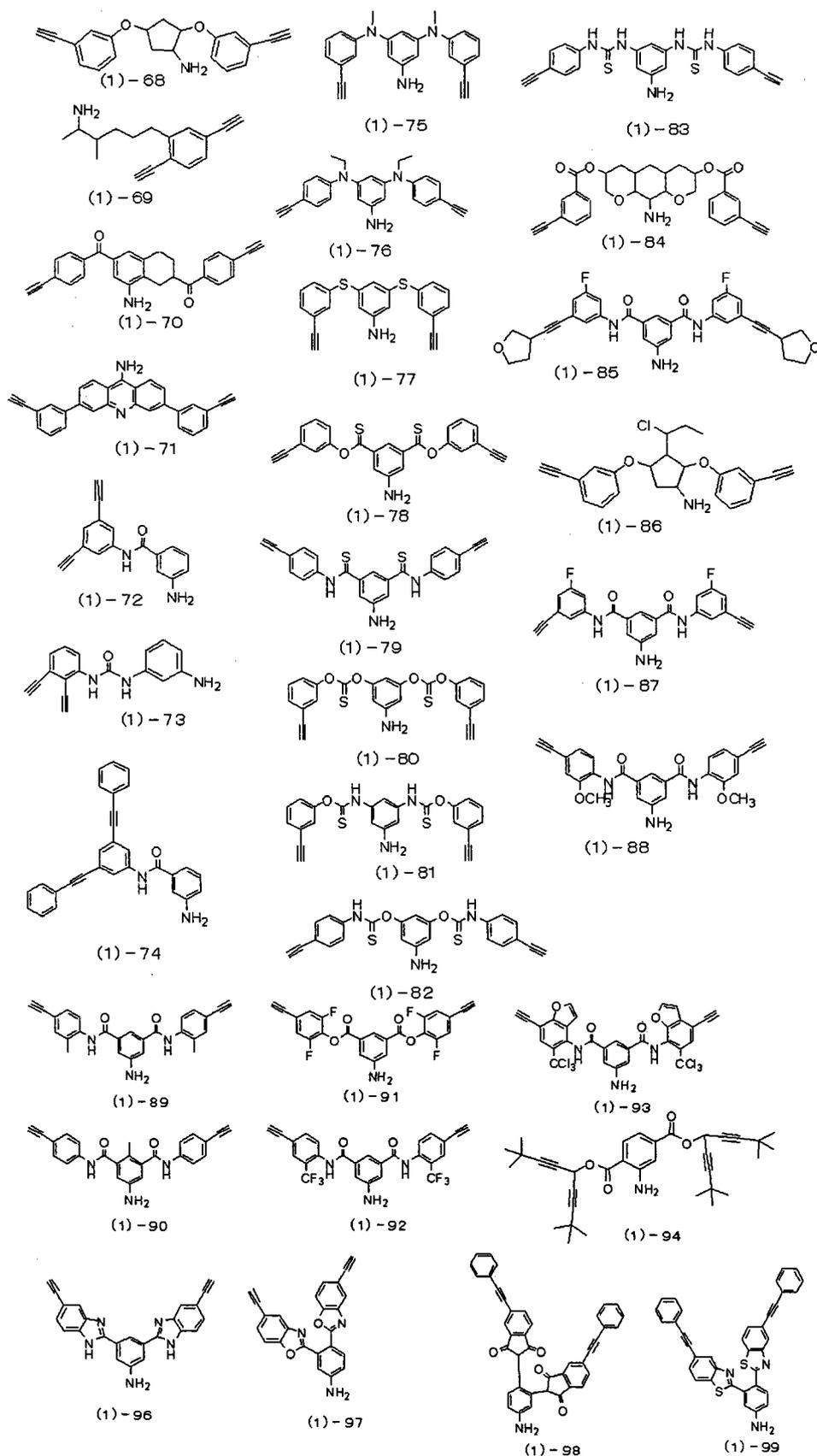
[0155]



[0156]



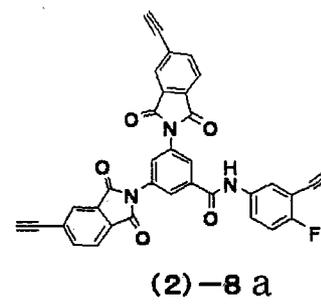
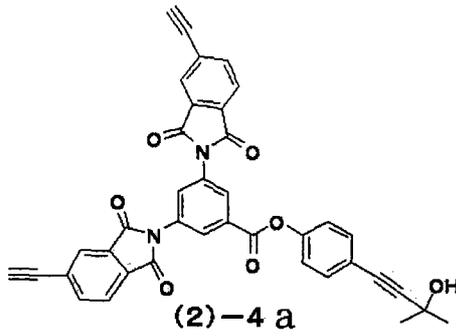
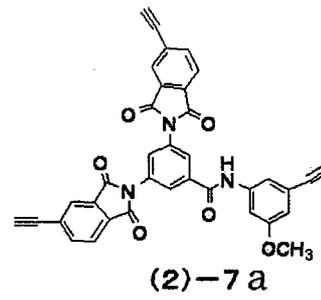
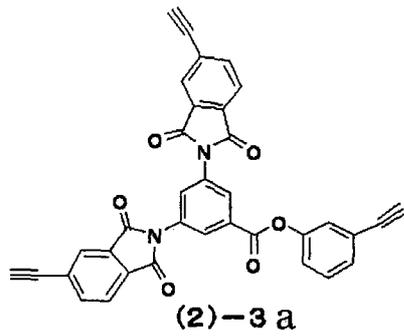
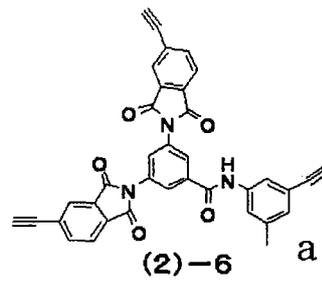
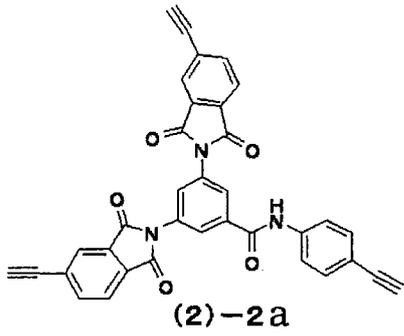
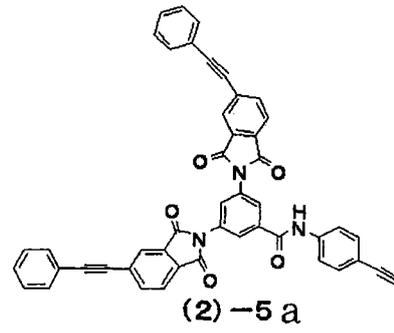
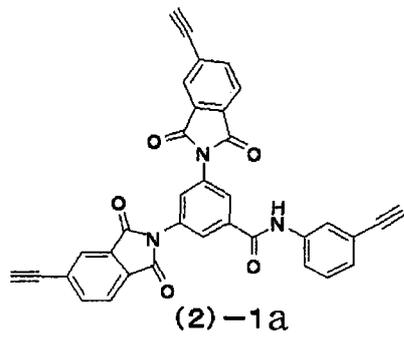
[0157]



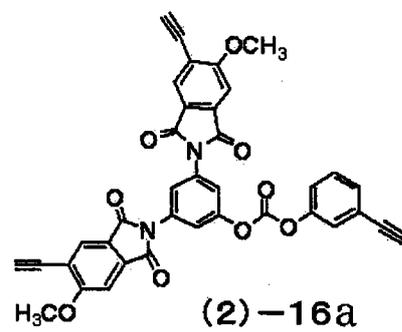
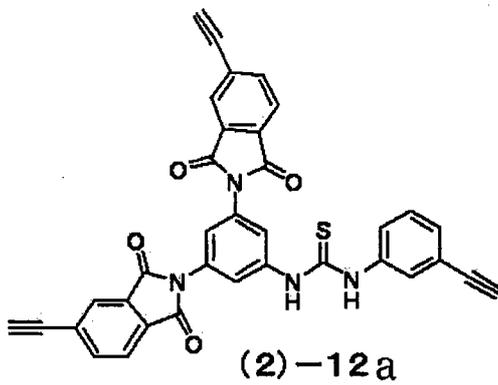
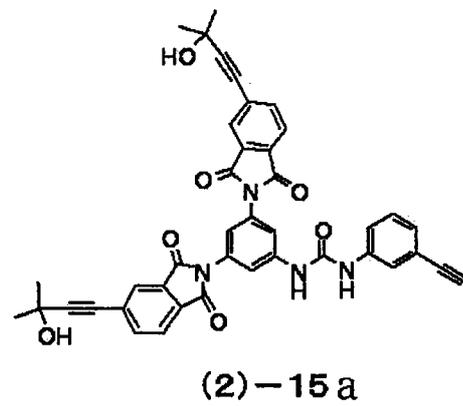
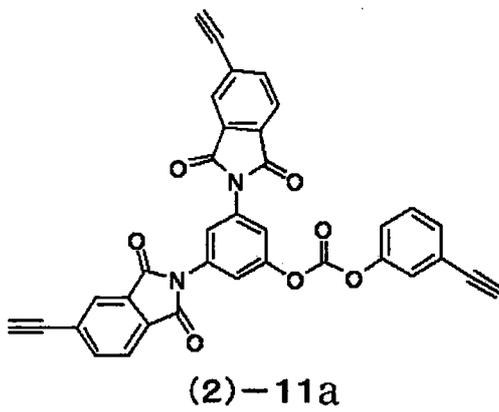
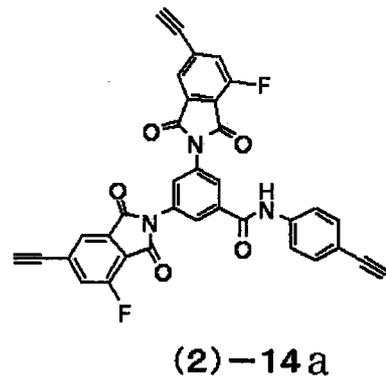
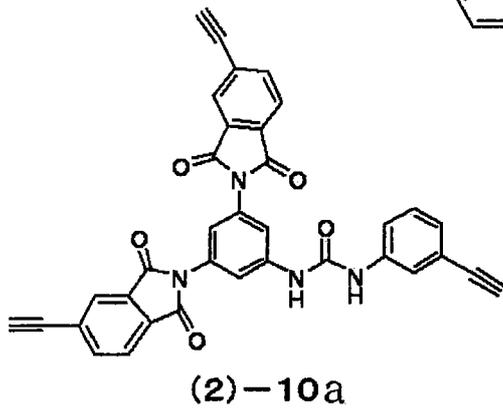
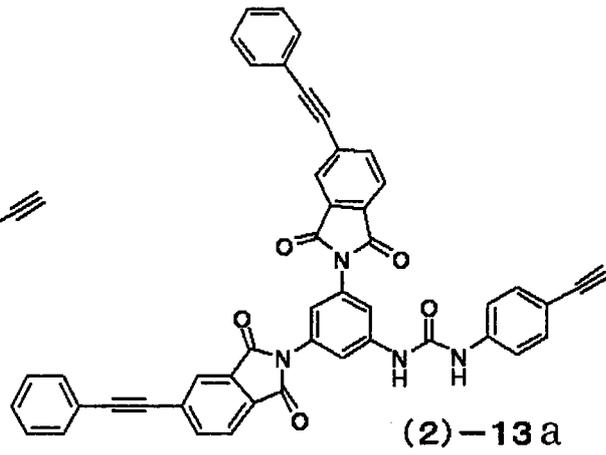
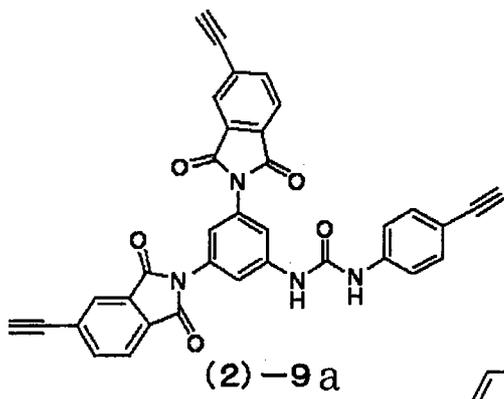
[0158] 接着,表示通式(1)所示的化合物与在分子内具有一个以上的乙炔基且具有 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CSOH}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{OCOOH}$ 中的任一种结构的化合物及其衍生物发生反应而生成的化合物的具体例,但并不限于上述这些。下述具体例中的 n 表示 $0 \sim 1000$ 的整数,可单

独使用也可多种混合使用。

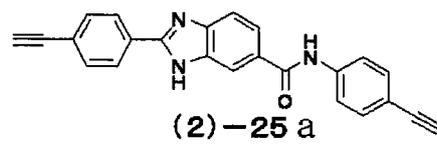
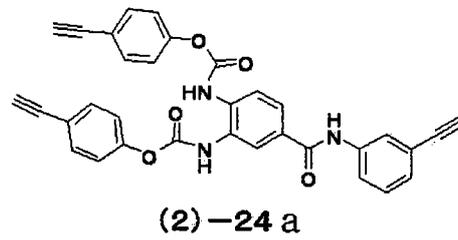
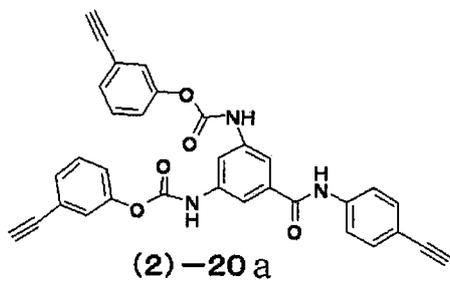
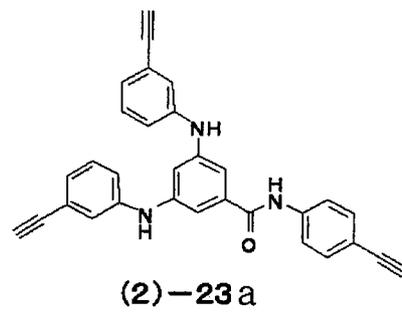
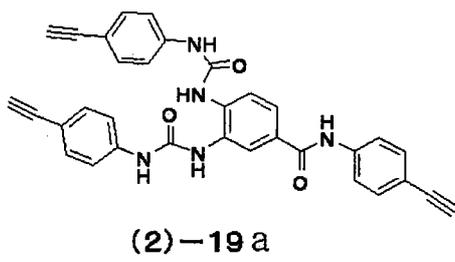
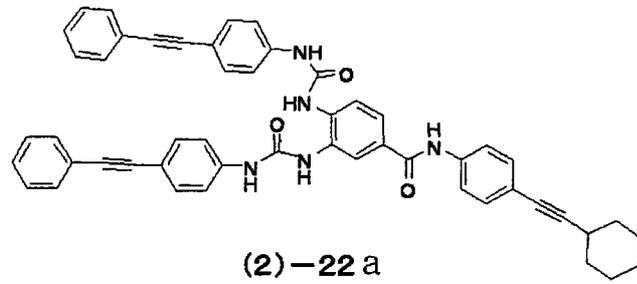
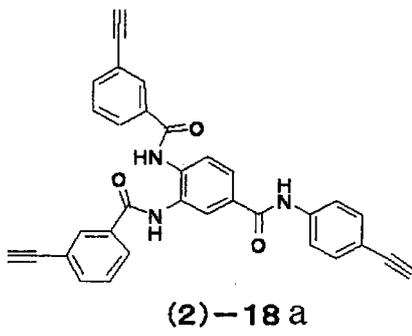
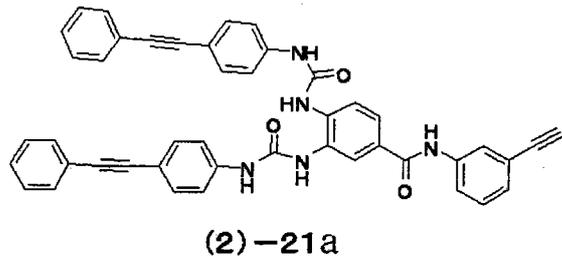
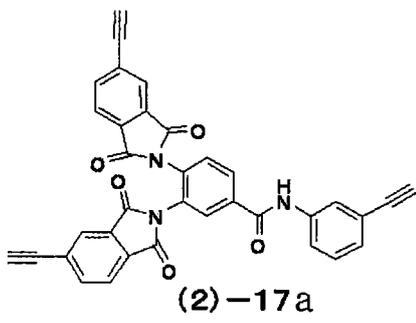
[0159]



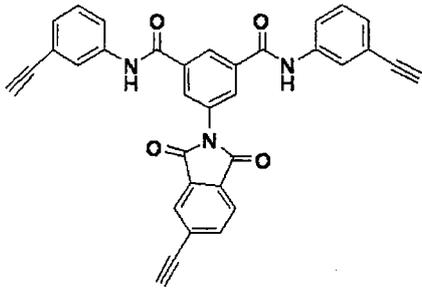
[0160]



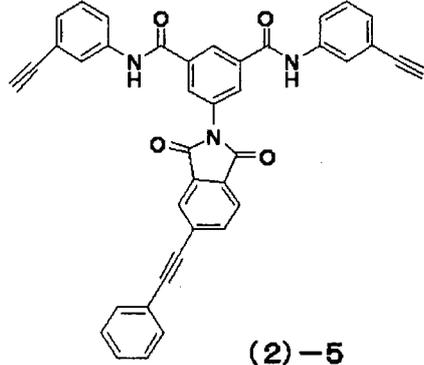
[0161]



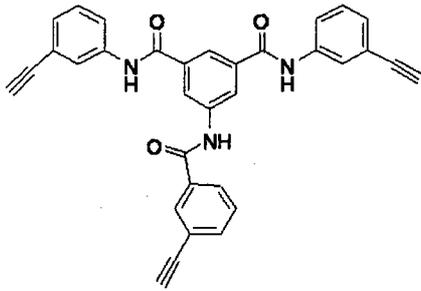
[0162]



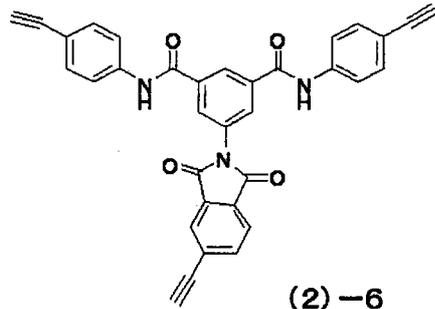
(2)-1



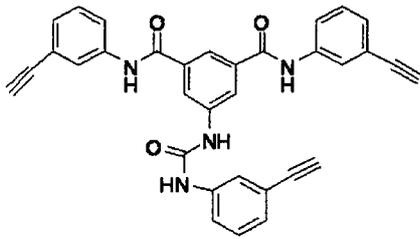
(2)-5



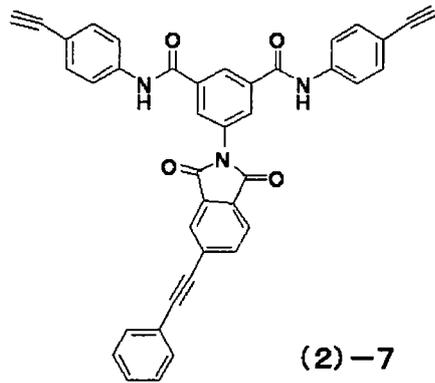
(2)-2



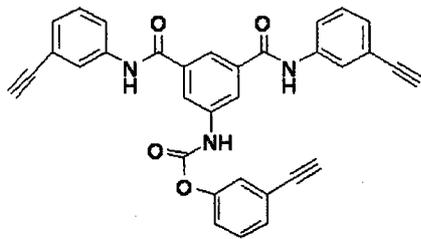
(2)-6



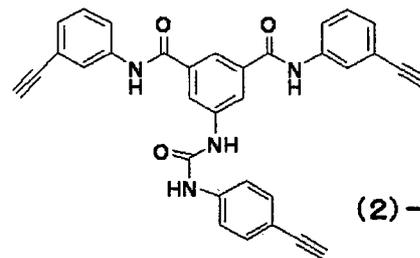
(2)-3



(2)-7

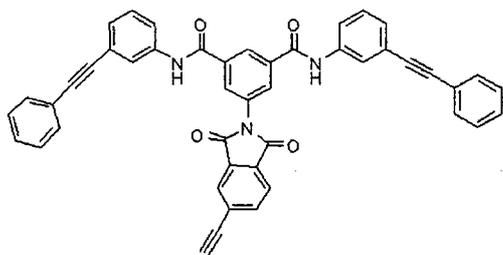


(2)-4

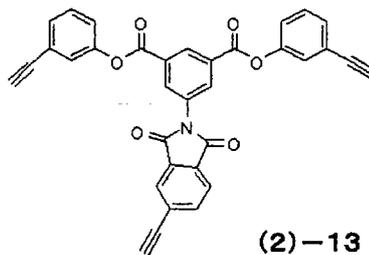


(2)-8

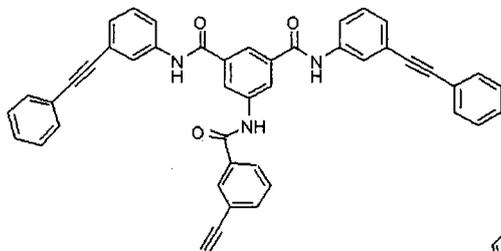
[0163]



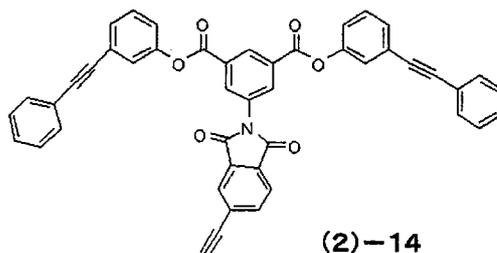
(2)-9



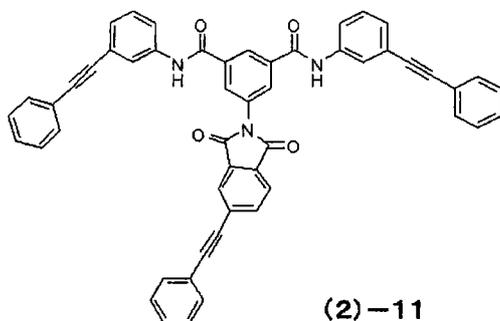
(2)-13



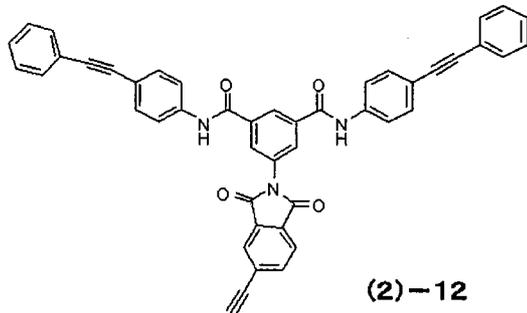
(2)-10



(2)-14

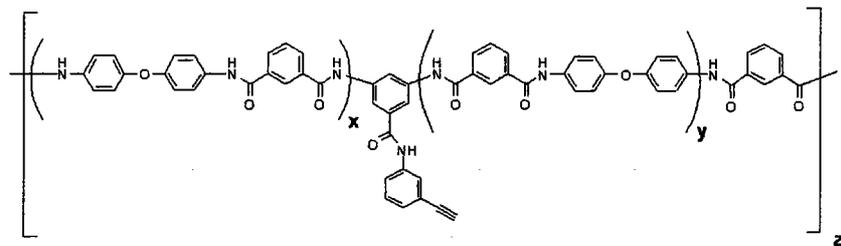


(2)-11

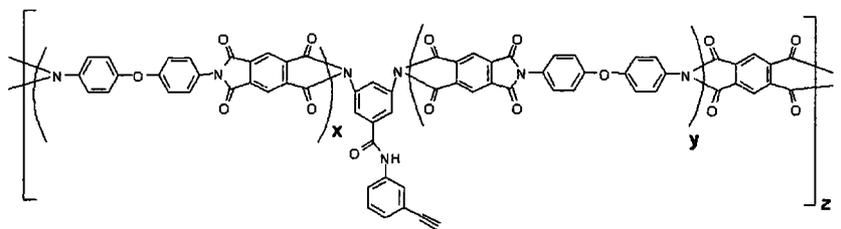


(2)-12

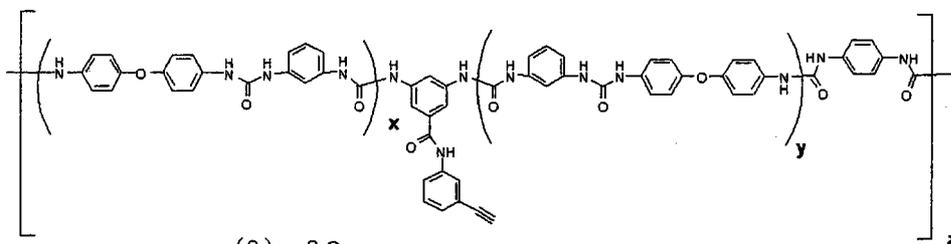
[0164]



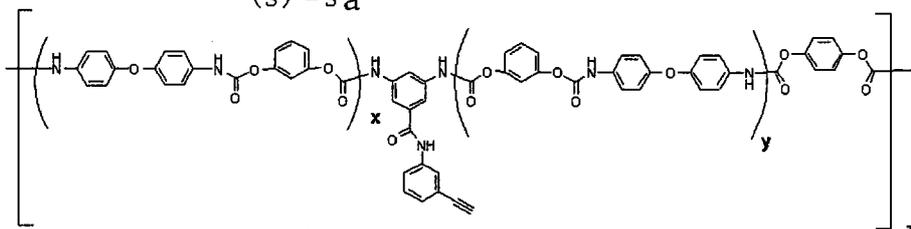
(3) - 1 a



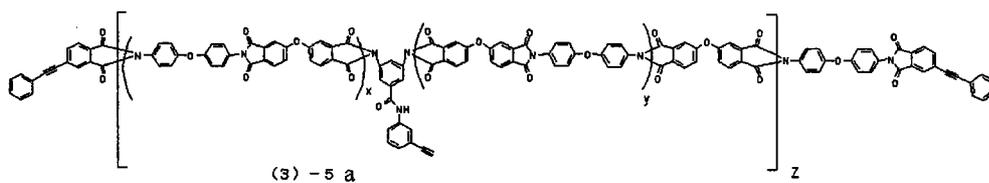
(3) - 2 a



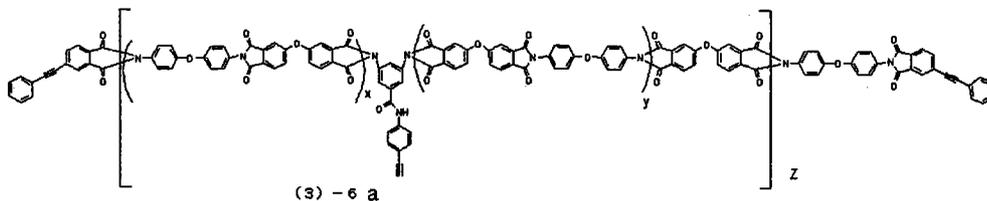
(3) - 3 a



(3) - 4 a

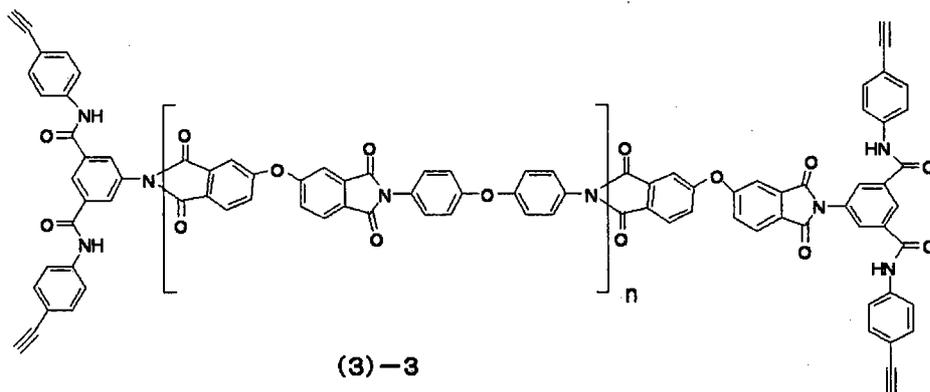
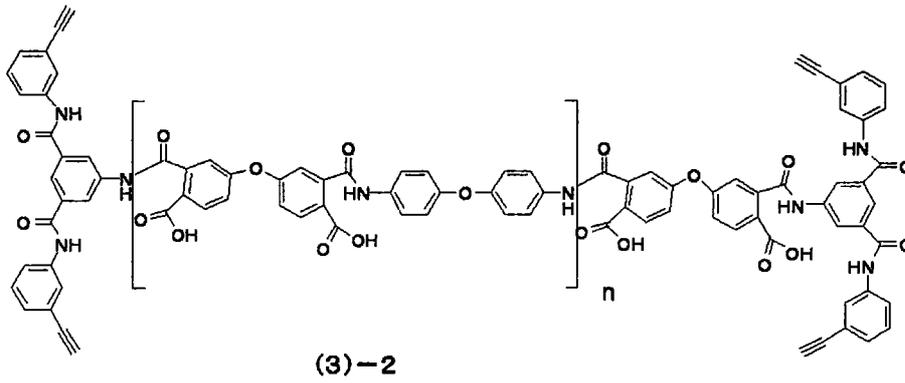
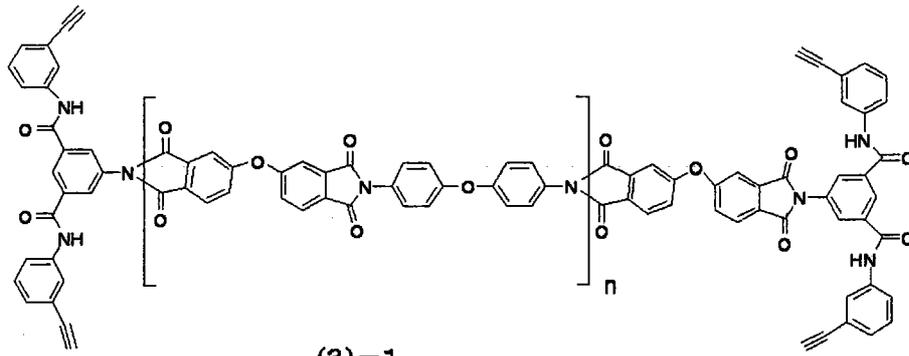


(3) - 5 a

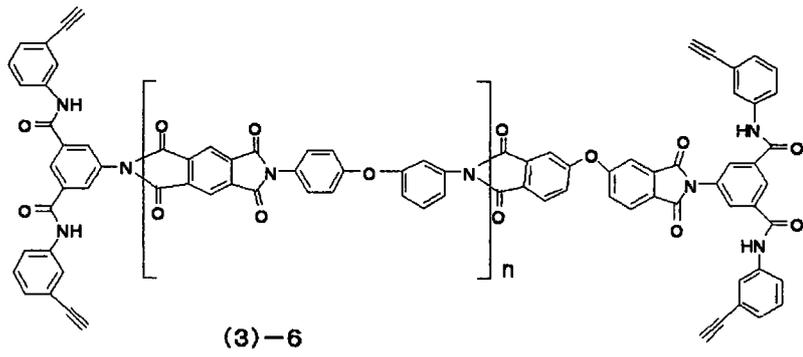
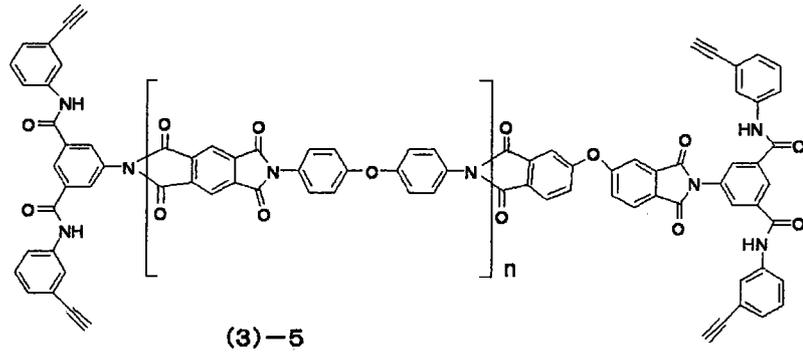
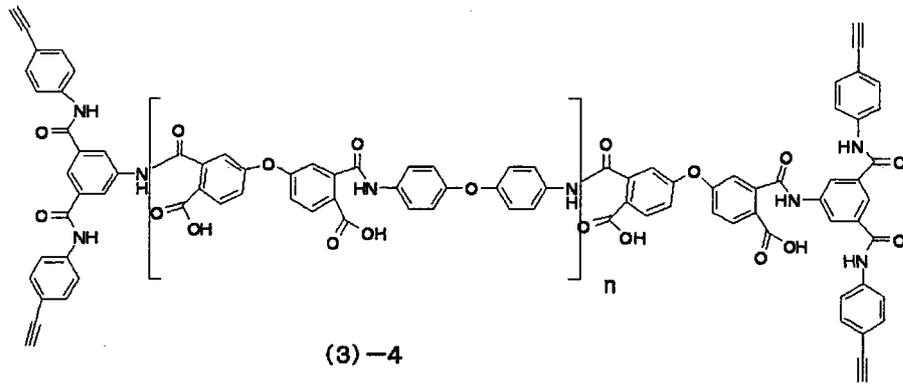


(3) - 6 a

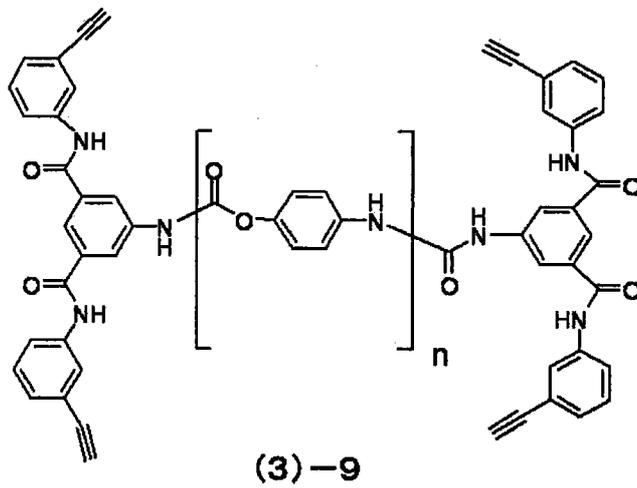
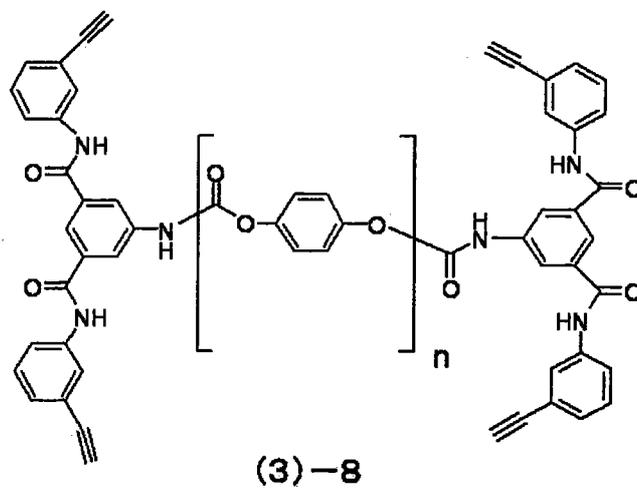
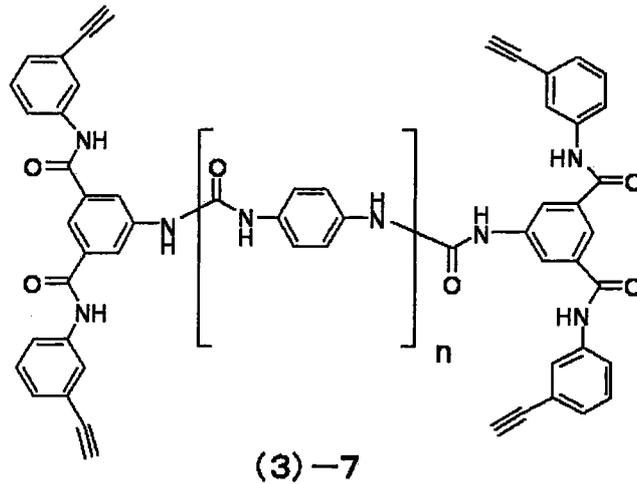
[0165]



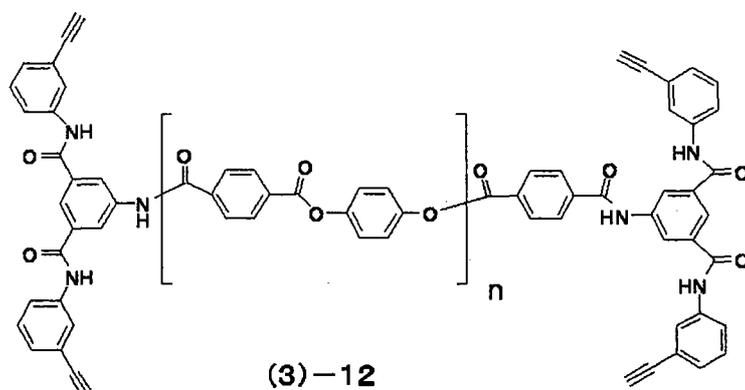
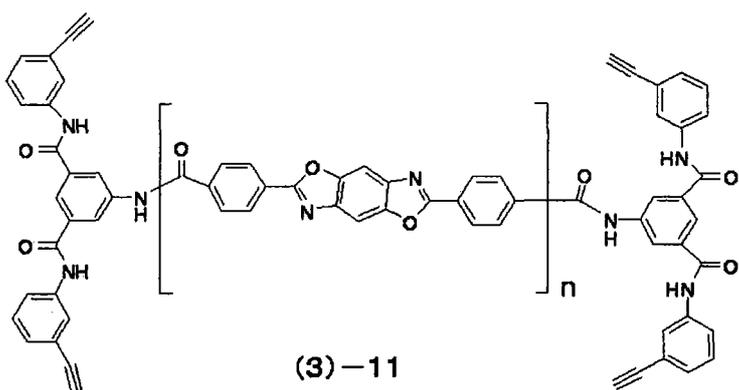
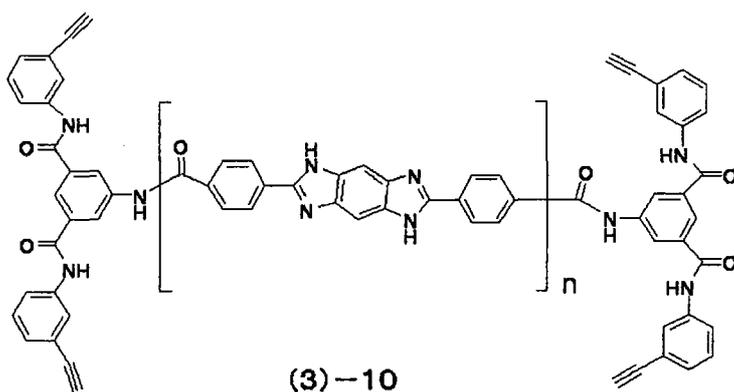
[0166]



[0167]



[0168]



[0169] < 制造方法的说明 >

[0170] 接着,对本发明的新杂属化合物的制造方法进行说明。

[0171] 本发明中, X 表示 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRCONR}'-$ 、 $-\text{NRCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NRCSNR}'-$ 或 $-\text{OCSO}-$ 基的新杂属化合物的制造方法是使具有一个下述氨基的化合物与在分子内具有一个以上具有氨基、羟基、硫醇基的乙炔基的化合物发生缩合反应的方法,所述氨基包含具有对应结构的羧酸基、羧酸酯基、氨基甲酸酯基、硫代羧酸基、硫代羧酸酯基。

[0172] 作为上述方法,大致考虑下述两种方法。

[0173] 首先保护具有氨基的化合物的氨基,再与具有一个以上乙炔基的化合物直接反应的方法。

[0174] 首先保护具有氨基的化合物的氨基,再使要反应的羧基转化为更具活性的中间体后,与具有一个以上的乙炔基的化合物反应的方法。

[0175] 依次说明这些方法。

[0176] 对首先保护了具有上述氨基的化合物的氨基后,再使其与具有至少一个乙炔基的化合物直接反应的方法进行说明。

[0177] 对通式(1)中-B-为通式(3)的炔属化合物的制造方法进行说明,该方法的特征在于,对使通式(7)所示的炔属化合物和通式(5)所示的化合物反应。

[0178] 在使通式(7)所示的化合物与通式(5)所示的化合物反应时,虽然与通式(5)所示的化合物直接反应也没有问题,但优选首先保护通式(5)所示的化合物的氨基然后再与通式(6)所示的化合物反应。

[0179] 作为通式(5)所示的化合物的氨基的保护基,只要是“PROTECTIVEGROUPS in ORGANIC SYNTHESIS”中作为氨基的保护基而记载的保护基,即可没有问题地使用。作为优选的保护基的具体例,可以举出乙酰基、苄基氧基羰基(BOM)基、2-(三甲基甲硅烷基)乙氧基羰基(TEOC)基、叔丁氧基羰基(Boc)基、芳氧基羰基(AOC)基、2,2,2-三氯乙氧基羰基(Troc)基、9-芴基甲氧基羰基(FMOC)基、甲苯磺酰基(Ts)基、甲磺酰基(Ms)基等。其中,优选叔丁氧基羰基、乙酰基。

[0180] 保护氨基时的反应条件只要是上述文献中记载的方法即可无问题地应用。保护了氨基的化合物可通过再沉淀、晶析等方法进行分离、精制,但该反应液也可直接使用于接下来的反应。

[0181] 使通式(5)的保护了氨基的化合物与通式(7)所示的化合物反应时,可根据需要在反应体系中加入催化剂,优选在催化剂的存在下进行。具体的而言,可使用氯化氢、溴化氢、硫酸或磷酸等无机酸,对甲苯磺酸、樟脑-10-磺酸等有机酸,灰黄琥珀(アンバーライト、amberite)、安倍里斯托(Amberlyst,アンバーリスト)等酸性离子交换树脂等酸催化剂,二环己基碳二酰亚胺或1-乙基-3-(3-二甲基氨基吡咯基)-碳二酰亚胺等缩合剂的方法。

[0182] 通式(7)所示的炔属化合物相对于通式(5)所示的羧酸或其衍生物化合物的使用量优选为0.5~10倍摩尔的范围,更优选为0.8~3.0倍,更优选为0.9~2.2倍摩尔。若不足0.5倍摩尔,则反应后的收率降低因而不优选,若超过10倍摩尔,则虽然对反应不会产生大的障碍,但由于使用过量的原材料因而在生产成本上不优选。

[0183] 作为可在反应中使用的溶剂,只要不引起工序操作上的问题等、不阻碍反应的进行且在本发明的酰胺化、酯化、硫代酯化工序中发生分解而不对反应造成不良影响即可,没有特别的限定,可单独使用也可并用例如酰胺系溶剂(例如,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮)、砜系溶剂(例如,环丁砜)亚砜系溶剂(例如,二甲基亚砜)、酰脲系溶剂(例如,四甲基尿素)、醚系溶剂(例如,二环氧乙烷、环戊基甲基醚)、酮系溶剂(例如,丙酮、环己酮)、烃系溶剂(例如,甲苯、二甲苯、n-癸烷)、卤素系溶剂(例如,四氯乙烷,氯苯)、吡啶系溶剂(例如,吡啶、 γ -甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶)、酯系溶剂(例如,乙酸乙酯、丁酸乙酯)、以及腈系溶剂(例如,乙腈)。其中,优选酰胺系溶剂、砜系溶剂、亚砜系溶剂、酰脲系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、吡啶系溶剂、以及腈系溶剂,更优选为酰胺系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、以及腈系溶剂,更优选为酰胺系溶剂和腈系溶剂。这些溶剂可单独使用也可混合两种以上使用。

[0184] 反应温度优选为 -30°C ~ 300°C 的范围,更优选为 0°C ~ 200°C ,更优选为 20°C ~ 150°C 。反应时间虽然根据投料量、反应温度的不同而不同,但优选0.5~12小时的范围,

更优选为 0.5 ~ 6 小时的范围。作为反应中的气氛,优选在充分干燥的惰性气体气氛。水分的存在会使反应速度降低因而尽量减少。作为惰性气体的具体例,可以优选使用氮气或氩气等稀有气体类。

[0185] 作为从反应混合物中分离本发明的炔属化合物的方法,可以举出例如,基于有机溶剂的提取后,利用色谱法、晶析或重结晶等的分离精制方法。在通过将利用有机溶剂提取的溶剂进行冷却从而析出炔属化合物时,可利用通常的固液分离将炔属化合物分离。或从适当的溶剂系中析出炔属化合物,用固液分离将其分离。

[0186] 作为提取炔属化合物的有机溶剂,可以举出二乙基醚、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、甲氧基苯等醚系溶剂,乙酸乙酯、乙酸正丁基酯等酯系溶剂,己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃溶剂,甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂,氯仿、二氯甲烷等卤素系溶剂,但从工业规模中的大量制造适应性、安全性、获得的容易度等的观点出发,优选酯系溶剂、脂肪族烃溶剂、芳香族烃溶剂。作为优选使用的有机溶剂的具体例,可以举出甲苯、二甲苯(邻体、间体、对体或他们的任意比例的混合物中的任一种)、均三甲基苯(mesitylene)、乙基苯、异丙基苯(枯烯)、氯苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯等,其中,更优选甲苯、二甲苯、乙基苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯,更优选甲苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯。上述溶剂可以使用一种或混合二种以上使用。

[0187] 作为使炔属化合物晶析的有机溶剂,可以举出例如上述说明的有机溶剂与其它有机溶剂的混合系。作为混合的其它有机溶剂,可以举出二乙基醚、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、甲氧基苯等醚系溶剂,乙腈等腈系溶剂,己烷、庚烷、环己烷等的脂肪族烃溶剂,甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂,2-丙醇、叔丁醇等醇系溶剂,但从工业规模中的大量的制造适应性、安全性、获得的容易性等观点出发,优选酯系溶剂、脂肪族烃溶剂、芳香族烃溶剂及水。作为优选使用的有机溶剂的具体例,优选甲苯、二甲苯(邻体、间体、对体或这些任意比例的混合物中的任一种)、2-丙醇、叔丁醇、均三甲基苯、乙基苯、异丙基苯(枯烯)、己烷、庚烷、乙腈、丙腈、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、甲氧基苯,更优选甲苯、乙腈、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、水。上述溶剂可使用一种或混合使用二种以上。

[0188] 关于将氨基的保护基脱保护的条件,可在对应于“PROTECTIVEGROUPS in ORGANIC SYNTHESIS”的保护基的脱保护方法而登载的条件下没有问题地使用。

[0189] 从反应混合物中分离本发明的炔属化合物的方法,可以举出例如,利用有机溶剂提取后,再利用色谱法、晶析或重结晶等进行分离精制方法。在通过将利用有机溶剂提取的溶剂进行冷却从而炔属化合物析出时,可利用通常的固液分离将炔属化合物分离。或者从适当的溶剂系中析出炔属化合物,再利用固液分离将其分离。

[0190] 作为提取炔属化合物的有机溶剂,可以举出二乙基醚、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、甲氧基苯等醚系溶剂,乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯系溶剂,己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃溶剂,甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂,氯仿、二氯甲烷等卤素系溶剂,但从工业上规模的大量制造适应性、安全性、获得的容易性等观点出发,优选酯系溶剂、脂肪族烃溶剂、芳香族烃溶剂。作为优选使用的有机溶剂的具体例,可以举出甲苯、二甲苯(邻体、间体、对体或这些的任意比例的混合物中的任一种)、均三甲基苯、乙基苯、异丙基苯(枯烯)、氯苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二乙基醚、二异丙基醚、甲基叔丁基醚等,其中,优选甲苯、二甲苯、乙基苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二乙基醚,更优选甲苯、乙酸乙酯的溶剂。

上述溶剂可混合一种或二种以上使用。

[0191] 作为将炔属化合物晶析的有机溶剂,可以举出例如上述说明的有机溶剂与其它溶剂混合的体系。作为混合的其它有机溶剂,可以举出二乙基醚、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、甲氧基苯等醚系溶剂,乙腈等腈系溶剂,己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃溶剂,甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂,2-丙醇、叔丁醇等醇系溶剂,从工业规模的大量制造适应性、安全性、获得性的容易度等观点出发,优选酯系溶剂、脂肪族烃溶剂、芳香族烃溶剂以及水。作为优选使用的有机溶剂的具体例,可以举出甲苯、二甲苯(邻体、间体、对体或这些任意比例的混合物中的任一种),较优选2-丙醇、叔丁醇、均三甲苯、乙基苯、异丙基苯(枯烯)、己烷、庚烷、乙腈、丙腈、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、甲氧基苯,更优选甲苯、乙腈、二异丙基醚、甲基叔丁基醚、水。上述溶剂可使用一种或混合使用二种以上。

[0192] 另外,通过在反应结束后或提取后的反应液中添加适当的酸,可以分离出对应的盐。作为酸,可以使用盐酸、硫酸、磷酸等无机酸,草酸、甲磺酸、乙酸等有机酸等。

[0193] 以盐的形式分离的化合物通过添加无机碱基或有机碱基进行中和后,在不良溶剂中晶析,从而以氨基的形式提取。

[0194] 2) 对首先将具有氨基的化合物的氨基保护,再将要反应的羧基转化为更具活性的中间体之后,使具有一个以上乙炔基的化合物反应的方法进行说明。

[0195] 该方法是先将通式(5)所示的化合物保护后再与通式(7)所示的化合物反应时,将通式(5)所示的化合物转化为通式(6)所示的活性中间体使之反应的方法。

[0196] 作为合成通式(6)所示的化合物的方法,优选先将通式(5)所示的化合物保护后再使活化剂反应而合成的方法。

[0197] 作为活化剂,在通式(6)中的L为氯的化合物的情况下,可以举出氯、亚硫酸氯、乙二酰氯、五氯化磷、N-氯琥珀酸酰亚胺、四氯化碳等,在通式(6)中的L为溴的化合物的情况下,可以举出溴、N-溴琥珀酸酰亚胺或四溴化碳等,在通式(6)中的L为磺酰基衍生物的化合物的情况下,可以举出氯化甲烷磺酰基或氯化对甲苯磺酰基等,在通式(6)中的L为酸酐的化合物的情况下,可以举出氯碳酸甲酯、氯碳酸乙酯、氯碳酸异丙酯等氯碳酸烷基酯等。

[0198] 其中,优选使用亚硫酸氯、乙二酰氯、氯化甲烷磺酰基的方法。上述活化剂可以在反应开始就预先加入反应体系中,但优选滴加在反应体系中的方法。

[0199] 由保护了通式(5)的氨基的化合物合成通式(6)所示的化合物时,根据需要可在反应体系中添加碱。作为可使用的碱,没有特别的限定,可以使用有机碱、无机碱。

[0200] 作为在合成通式(6)所示的化合物时上述活化剂的使用量,从能够以高效率得到通式(1)中-B-为通式(3)的炔属化合物、以及所使用的上述活化剂的未反应量少的观点出发,优选为1.0~20倍摩尔的范围,更优选1.0~3.0倍摩尔,更优选1.0~2.2倍摩尔。若不足1.0倍摩尔,则必定会产生未反应的通式(5)的化合物从而导致收率降低因而不优选,若超过20倍摩尔时虽然不会对反应造成大的障碍但由于使用过量的原材料,因而在成本方面不优选。

[0201] 作为可在反应中使用的溶剂,只要不引起工序操作上的问题等、不妨碍反应的进行且不会对本发明的卤素化、酸酐化、磺酰基衍生物化工序产生不良影响即可,没有特别的限定,可以单独或并用例如酰胺系溶剂(例如,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基2-吡咯烷酮)、砜系溶剂(例如,环丁砜)亚砜系溶剂(例如,二甲基亚砜)、酰胺系

溶剂（例如，四甲基尿素）、醚系溶剂（例如，二环氧乙烷、环戊基甲基醚）、酮系溶剂（例如，丙酮、环己酮）、烃系溶剂（例如，甲苯、二甲苯、n-癸烷）、卤素系溶剂（例如，四氯乙烷，氯苯）、吡啶系溶剂（例如，吡啶、 γ -甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶）、酯系溶剂（例如，乙酸乙酯、丁酸乙酯）、以及腈系溶剂（例如，乙腈）。其中，优选酰胺系溶剂、砜系溶剂、亚砜系溶剂、酰脲系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、吡啶系溶剂、以及腈系溶剂，更优选为酰胺系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂以及腈系溶剂，更优选酰胺系溶剂以及腈系溶剂。这些溶剂可单独使用或混合二种以上使用。

[0202] 反应温度优选为 $-30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的范围，更优选为 $-20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 。反应时间可根据投料量、反应温度不同而不同，优选 0.5 ~ 12 小时的范围，更优选为 0.5 ~ 6 小时的范围。作为反应中的氛围，优选充分干燥了的惰性气体气氛。水分的存在会对化合物 (6) 的分解造成影响，因而优选尽可能的少。作为惰性气体的具体例，优选举出氮气或氩气等稀有气体类。

[0203] 上述方法中合成的活性中间体 (7) 可提取，但也可在反应系内中产生后直接用于与下述通式 (7) 所示的化合物的反应。

[0204] 接着，说明通式 (6) 所示的化合物与通式 (7) 所示的化合物的反应。

[0205] 通式 (7) 所示的炔属化合物相对于通式 (5) 所示的化合物的使用量，以高效率得到目的化合物、以及用作原料的通式 (5) 所示的各化合物的未反应物量低的优点出发，优选为 1.5 ~ 10 倍摩尔的范围，更优选为 1.8 ~ 3.0 倍摩尔，更优选为 1.9 ~ 2.2 倍摩尔。

[0206] 作为通式 (7) 所示的化合物的添加方法，没有特别的限定，添加会导致发热因而优选滴下的方法。

[0207] 作为可使用于反应的溶剂，在不将通式 (6) 所示的化合物分离而直接使用时，可直接使用合成通式 (6) 时使用的溶剂。作为将通式 (6) 所示的化合物暂时分离而再次投料时的溶剂，只要不会引起工序操作上的问题、不妨碍反应的进行且不在本发明的酰胺化、酯化、硫酸酯化工序中发生分解而对反应造成影响，就没有特别的限定，可以单独或并用例如酰胺系溶剂（例如，N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮）、砜系溶剂（例如，环丁砜）亚砜系溶剂（例如，二甲基亚砜）、酰脲系溶剂（例如，四甲基尿素）、醚系溶剂（例如，二环氧乙烷、环戊基甲基醚）、酮系溶剂（例如，丙酮、环己酮）、烃系溶剂（例如，甲苯、二甲苯、n-癸烷）、卤素系溶剂（例如，四氯乙烷，氯苯）、吡啶系溶剂（例如，吡啶、 γ -甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶）、酯系溶剂（例如，乙酸乙酯、丁酸乙酯）、以及腈系溶剂（例如，乙腈）。其中，优选酰胺系溶剂、砜系溶剂、亚砜系溶剂、酰脲系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、吡啶系溶剂以及腈系溶剂，更优选为酰胺系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、以及腈系溶剂，更优选为酰胺系溶剂以及腈系溶剂。这些溶剂可单独使用或混合两种以上使用。

[0208] 反应温度优选为 $-30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围，更优选为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。反应时间根据投料量、反应温度的不同而不同，但优选 0.1 ~ 12 小时的范围，更优选为 0.5 ~ 6 小时的范围。作为在反应中的气氛，优选充分干燥了的惰性气氛。水分的存在影响通式 (6) 所示的化合物的分解有关，因而优选尽可能低。作为惰性气体的具体例，优选使用氮气或氩气等稀有气体类。

[0209] 作为反应结束后提取炔属化合物的条件，与 1) 中记载的反应结束后的提取条件相同。

[0210] 作为将氨基的保护基脱保护的条件,与 1) 中记载的反应条件等相同。

[0211] 另外,本发明中 X 表示 -O-、-NR-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CS- 时的新型炔属化合物的制造方法只要是合成通常的醚键、硫代醚键合、取代胺的方法即可,没有特别的限定。可优选使用例如,“ケミカルレビュー”(Chemical Reviews)、1951 年、第 49 卷、273 ~ 412 页或日本化学会编“新实验化学讲座 14 有机化合物的合成と反应(III)”(丸善株式会社刊)、1699 ~ 1875 页、日本化学会编“实验化学讲座第 4 版 21 卷有机合成 II”(丸善株式会社刊)、149 ~ 353 页等中记载的方法来制造。

[0212] 本发明的另一个方案是一种组合物,其包含至少一种所述<1>~所述<14>记载的炔属化合物、以及/或至少一种所述<15>~所述<19>所述的聚合物。作为该组合物,优选为含有至少一种所述<15>~所述<19>中记载的聚合物的组合物,该组合物可用作最终制品或其中间制品,根据液晶材料、非线性光学材料、电子材料(例如,半导体保护膜、柔性印制布线回路用基板等)、粘接剂用材料、滑动剂用材料、照片用添加剂、气体脱模用材料等功能性材料或医农药中间体的原料等各种业界的用途、目的等也可按照各业界的要求选择添加适宜的其它添加剂的种类或添加量。

[0213] <其它添加剂>

[0214] 作为其它添加剂,可以举出例如聚合性化合物、树脂、交联性树脂、溶剂、聚合引发剂、着色剂、阻聚剂、填充剂、硅烷偶联剂、脱模剂等。

[0215] 作为该聚合性化合物,为例如具有至少一个烯属性不饱和双键的加成聚合性化合物,可从至少具有一个烯属性不饱和键、优选具有至少两个不饱和键的化合物中选择。此类化合物组是本领域公知的化合物,本发明可没有特别限定地使用它们。它们为例如单体、预聚合物、即 2 量体、3 量体以及低聚物或它们的混合物以及具有这些共聚物等的化学形态。作为单体及其共聚物的例子,可以举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)或其酯类、酰胺类,优选不饱和羧酸与脂肪族多价醇化合物的酯、不饱和羧酸与脂肪族多价胺化合物的酰胺类。优选使用具有羟基、氨基或巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧基类的加成反应物、以及具有羟基、氨基或巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应物等。另外,具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的加成反应物,以及具有卤素基或甲苯磺酰基氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应物也适合。另外,作为其它的例子,可以代替上述不饱和羧酸而使用取代为不饱和磷酸、苯乙烯、乙烯基醚等的化合物组。

[0216] 此外,优选使用例如日本特公昭 46-27926、日本特公昭 51-47334、特开昭 57-196231 记载的脂肪族醇系酯类,日本特开昭 59-5240、日本特开昭 59-5241、日本特开平 2-226149 记载的具有芳香族系骨架的化合物,日本特开平 1-165613 记载的含有氨基的化合物等。上述酯单体还能以混合物的形式使用。

[0217] 另外,作为脂肪族多价胺化合物与不饱和羧酸的酰胺的单体的具体例,为亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6- 六亚甲基双丙烯酰胺、1,6- 六亚甲基双甲基丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、苯二甲基双丙烯酰胺、苯二甲基双甲基丙烯酰胺等。作为优选的其它酰胺系单体的示例,可以举出具有日本特公昭 54-21726 记载的环亚己基结

构的化合物。

[0218] 另外,使用异氰酸酯与羟基的加成反应而制造的氨基甲酸乙酯系加成聚合性化合物也适合,作为其具体例,可以举出例如在日本特公昭 48-41708 号公报中记载的一个分子内具有 2 个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物加成了含有羟基的乙烯基单体的在日本特开 2004-252201 号中记载的在一个分子中具有 2 个以上聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸乙酯化合物等。

[0219] 另外,可以举出在日本特开昭 51-37193 号、日本特公平 2-32293 号、日本特公平 2-16765 号记载的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯类、日本特公昭 58-49860 号、日本特公昭 56-17654 号、日本特公昭 62-39417 号、日本特公昭 62-39418 号记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸乙酯化合物类,以及日本特开昭 63-277653 号、日本特开昭 63-260909 号、特开平 1-105238 号中记载的分子内具有氨基结构或硫醚结构的加成聚合性化合物类等。

[0220] 作为其它例子,可以举出日本特开昭 48-64183 号、日本特公昭 49-43191 号、日本特公昭 52-30490 号各公报中记载的聚酯丙烯酸酯类、环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应的环氧基丙烯酸酯类等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。另外,还可举出日本特公昭 46-43946 号、日本特公平 1-40337 号、日本特公平 1-40336 号记载的特定的不饱和化合物、日本特开平 2-25493 号记载的乙烯基膦酸系化合物等。另外,有时还优选日本特开昭 61-22048 号记载的含有全氟烷基的结构。另外,还可使用日本接着协会誌 vol. 20、No. 7、300 ~ 308 页(1984 年)中作为光固化性单体以及低聚物而介绍的化合物。另外,还可使用日本特开 2004-252201、日本特开 2007-138105、日本特开 2007-177177 等中记载的聚合性化合物。

[0221] 另外,山下晋三编“交联剂手册”、(1981 年大成社);加藤清视编、“UV·EB 固化手册(原料编)”(1985 年、高分子刊行会);Rad Tech 研究会编、“UV·EB 固化技术的应用和市场”、79 页、(1989 年、CMC);淹山荣一郎著、“聚酯树脂手册”、(1988 年、日刊工业新闻社)等中记载的市售品或同业界公知的自由基聚合性至交联性单体、低聚物以及聚合物。

[0222] 另外,作为聚合性化合物,已知有例如日本特开平 7-159983 号、日本特公平 7-31399 号、日本特开平 8-224982 号、日本特开平 10-863 号、日本特开平 9-134011 号等各公报中记载的光聚合性组合物中使用的光固化型聚合性化合物材料,这些也可适当应用于本发明的组合物中。

[0223] 另外,还可以举出苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基类乙酸乙酯、丙酸乙酯、巴萨特克酸乙酯(vinyl ester of versatic acid)等乙烯基酯类;乙酸芳酯等芳基酯类;氯化亚乙烯、氯化乙烯等含卤素的单体;(甲基)丙烯腈等氰化乙烯;高沸点烯烃类等。

[0224] 作为根据需要添加的树脂,可以适当选择添加例如醇酸系树脂、聚酯系树脂、聚醚系树脂、聚氨酯系树脂、乙烯基系树脂、丙烯酸系树脂、橡胶系树脂、聚烯烃系树脂、聚脲系树脂、密胺树脂、环氧基树脂、尼龙树脂、聚酰胺树脂、聚苯乙烯系树脂、聚缩醛树脂、聚丁缩醛树脂、聚缩酮树脂、清漆树脂、甲阶酚醛树脂、有机硅树脂、纤维素改性树脂、石蜡类等。

[0225] 本发明的组合物中为了调节其固化性或固化速度等还可添加交联剂。作为该交联剂,可以使用热交联的交联剂或光交联的交联剂、紫外线交联的交联剂、电子线交联的交联剂等,只要可通过交联反应进行膜固化即可,没有特别的限定,可以举出例如,被选自聚异

氰酸酯、聚酰亚胺前体、环氧基树脂、羟甲基以及烷氧基甲基以及酰氧基甲基中的至少一个取代基所取代了的三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物或尿素化合物,或被选自羟甲基以及烷氧基甲基以及酰氧基甲基中的至少一个取代基取代了的苯酚化合物、萘酚化合物或羟基蒽化合物,特别优选多官能环氧基树脂。

[0226] 作为环氧基树脂,只要具有环氧基且具有交联性即可没有特别的限定。作为这些化合物的例子,可以举出双苯酚-A-二缩水甘油基醚、乙二醇二缩水甘油基醚、丁二醇二缩水甘油基醚、己二醇二缩水甘油基醚、二羟基联苯基二缩水甘油基醚、邻苯二甲酸二缩水甘油基酯、N,N-二缩水甘油基苯胺等2价含有缩水甘油基的低分子化合物,同样地以三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、三羟甲基苯酚三缩水甘油基醚、Tris P-PA三缩水甘油基醚等为代表的3价的含有缩水甘油基的低分子化合物,同样地以季戊四醇四缩水甘油基醚、四羟甲基双苯酚-A-四缩水甘油基醚等为代表的4价含有缩水甘油基的低分子化合物,同样地以季戊四醇五缩水甘油基醚、二季戊四醇六缩水甘油基醚等含有多价缩水甘油基的低分子化合物,以聚缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯、2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧基-4-(2-环氧乙烷(oxiranyl))环己烷加成物等为代表的含有缩水甘油基的高分子化合物等。

[0227] 另外,作为可在市场上的获得的环氧基树脂,可以举出例如,Epicote828EL、Epicote 1004(均为日本环氧树脂公司制)等双苯酚A型环氧基树脂;Epicote 806、Epicote 4004(均为日本环氧树脂公司制)、Epiclon 830CRP(大日本墨液公司制)等的双苯酚F型环氧基树脂;Epiclon EXA1514(大日本墨液公司制)等双苯酚S型环氧基树脂;RE-810NM(日本化药社制)等2,2'-二芳基双苯酚A型环氧基树脂;Epiclon EXA7015(大日本墨液公司制)等的加氢双苯酚型环氧基树脂;EP-4000S(旭电化社制)等的亚丙基氧基加成双苯酚A型环氧基树脂;EX-201(长濑精细化工公司制)等的间苯二酚型环氧基树脂;Epicote YX-4000H(日本环氧树脂公司制)等的联苯基型环氧基树脂;YSLV-50TE(东都化成社制)等的硫醚型环氧基树脂;YSLV-80DE(东都化成社制)等醚型环氧基树脂;EP-4088S(旭电化社制)等二环戊二烯基型环氧基树脂;Epiclon HP4032、Epiclon EXA-4700(均为大日本墨液公司制)等萘型环氧基树脂;EpiclonN-770(大日本墨液公司制)等苯酚酚醛清漆型环氧基树脂;Epiclon N-670-EX对S(大日本墨液公司制)等的邻甲酚酚醛清漆型环氧基树脂;Epiclon HP7200(大日本墨液公司制)等二环戊二烯基酚醛清漆型环氧基树脂;NC-3000P(日本化药社制)等的联苯基酚醛清漆型环氧基树脂;ESN-165S(东都化成社制)等的萘苯酚酚醛清漆型环氧基树脂;Epicote630(日本环氧树脂公司制)、Epiclon 430(大日本墨液公司制)、TETRAD-X(三菱气体化学社制)等的缩水甘油基胺型环氧基树脂;ZX-1542(东都化成社制)、Epiclon 726(大日本墨液公司制)、Epolight 80MFA(共荣社化学社制)、Denacol EX-611(长濑精细化工公司制)等的烷基多元醇型环氧基树脂;YR-450、YR-207(均为东都化成公司制)、Eplead PB(大赛璐化学社制)等的橡胶改性型环氧基树脂;Denacol EX-147(长濑精细化工公司制)等的缩水甘油基酯化合物;Epicote YL-7000(日本环氧树脂公司制)等的双苯酚A型环硫醚树脂;其它YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(均为东都化成社制)、XAC4151(旭化成社制)、Epicote 1031、Epicote 1032(均为日本环氧树脂公司制)、EXA-7120(大日本墨液公司制)、TEPIC(日产化学社制)等。

[0228] 作为上述环氧基树脂的配合量,没有特别的限定,可以根据使用的目的依据上述的环氧基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯的种类、配合量等适当调整。

[0229] <热固化剂>

[0230] 本发明的组合物中为了进一步促进环氧基树脂等的热固化,还可含有热固化剂。上述热固化剂是利用加热使固化性树脂中的不饱和键或环氧基等反应而进行交联的物质,具有提高固化后的固化物的粘接性、耐湿性的作用。作为上述热固化剂,没有特别的限定,使用本发明的组合物在例如,100~150℃的比较低的固化温度下使其固化时,优选含有低温反应性优良的胺以及/或硫醇基。

[0231] 作为含有上述胺以及/或硫醇基的热固化剂,可以举出例如,1,3-双[胍羰基乙基-5-异丙基己内酰胺]或己二酸二酰胍等有机酸二酰胍化合物;双氰胺、胍衍生物、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、N-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]尿素、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、N,N'-双(2-甲基-1-咪唑基乙基)尿素、N,N'-(2-甲基-1-咪唑基乙基)-己二酰胺(adipoamide)、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-咪唑啉-2-硫醇、2,2'-硫代二乙烷硫醇、各种胺与环氧基树脂的加成生成物等。它们可以单独使用也可并用两种以上。

[0232] 在本发明的组合物中可根据需要添加溶剂。作为溶剂,只要不妨碍使该组合物固化时等的反应的进行,且不对本发明的组合物的保存安定性等产生不良影响,就没有特别的限定,可单独使用或并用例如酰胺系溶剂(例如,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮)、砜系溶剂(例如,环丁砜)亚砜系溶剂(例如,二甲基亚砜)、酰脲系溶剂(例如,四甲基尿素)、醚系溶剂(例如,二环氧乙烷、环戊基甲基醚)、酮系溶剂(例如,丙酮、环己酮)、烃系溶剂(例如,甲苯、二甲苯、n-癸烷)、卤素系溶剂(例如,四氯乙烷,氯苯)、吡啶系溶剂(例如,吡啶、 γ -甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶)、酯系溶剂(例如,乙酸乙酯、丁酸乙酯)、以及腈系溶剂(例如,乙腈)。其中,优选酰胺系溶剂、砜系溶剂、亚砜系溶剂、酰脲系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、吡啶系溶剂、以及腈系溶剂,更优选为酰胺系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、以及腈系溶剂,更优选为酰胺系溶剂以及腈系溶剂。这些溶剂可单独使用或混合并用两种以上。本发明的组合物在该溶剂中的添加量可针对用于领域以及该领域所必要的特性进行选择,通常相对于全部组合物为0~90质量%,优选0~80质量%,更优选为0~70质量%,有时优选不使用溶剂。

[0233] 另外,本发明的组合物中还可根据聚合性化合物的聚合促进或交联剂的反应促进等目的,添加光聚合引发剂或热聚合引发剂等聚合引发剂。

[0234] 作为所述光聚合引发剂,可以举出例如日本特开2004-252201号说明书中记载的光引发剂、美国专利第4950581号记载的过氧化物、美国专利第4950581号中记载的芳香族的铊盐、磷盐或碘铊盐或环戊二烯基-芳烃-金属络合物盐、例如欧州专利第780729号中记载的胍磺酸酯、欧州专利第497531号以及第441232号中记载的吡啶铊盐以及(异)喹啉铊盐等。另外,还可以使用G. Buhr, R. Dammel and C. Lindley, Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269(1989)、以及欧州专利第022788号公报中记载的其它卤代甲基三嗪;美国专利第4371606号以及第4371607号说明书中记载的卤代甲基噁唑光引发剂;E. A. Bartmann, Synthesis 5, 490(1993)中记载的1,2-二砜;六芳基双咪唑、以及六芳基双咪唑/共引发剂系(例如,2-巯基苯并噁唑、二茂铁铊化合物)、或二茂钛铊(例如,与双(环戊烯基)-双

(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)钛组合的邻氯六苯基-联咪唑的混合物)。也可并用光敏化剂,作为该光敏化剂,可以举出例如三乙醇胺、4-二甲基氨基安息香酸乙基等胺类、二苯甲酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、葱醌及其衍生物、香豆素衍生物等。

[0235] 作为热聚合引发剂,可以举出例如2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三氮烯(triazene)、双偶氮硫醚、五氮杂二烯之类的偶氮化合物、有机过氧化物(例如,氢过氧化物、过氧化碳酸酯(peroxycarbonate)、叔丁基氢过氧化物)等。作为热聚合引发剂,优选其中不产生气泡的有机过氧化物。有机过氧化物可使用常用的有机过氧化物,可以举出例如过氧化碳酸酯、过氧酯、过氧化缩酮、酮过氧化物、氢过氧化物等各种过氧化物。这些有机过氧化物可使用一种也可并用两种以上,另外也可用溶剂稀释、或吸附于粉体而使用。聚合引发剂的使用量相对于全部组合物为0.01~10质量%。所述比例不足0.01质量%时,有加热时固化不充分的趋势,若超过10质量%则会对固化反应产生影响,因而不优选。

[0236] 另外,本发明的组合物中以抑制保存中不优选的反应为目的,可以适当添加聚合抑制剂或链转移剂、UV吸收剂或稳定剂等公知惯用的添加剂。作为该聚合抑制剂,可以举出例如氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基苯酚、立体障害性苯酚、例如2,6-二叔丁基对甲酚。另外,为了增加在暗处储存时的稳定性,也可添加例如铜化合物(例如,环烷酸、硬脂酸或辛酸铜)、磷化合物(例如,三苯基膦、三丁基膦、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯或亚磷酸三苄基酯)、季铵化合物(例如,四甲基氯化铵或三甲基苄基氯化铵)、羟基胺衍生物(例如,N-二乙基羟基胺)。作为所述链转移剂,可以举出例如硫醇、胺、苯并噻唑。

[0237] 另外,可以添加少量的光稳定剂,作为该光稳定剂,可以举出UV吸收剂(例如,羟基苯基苯并三唑、羟基苯基二苯甲酮、草酸酰胺或羟基苯基-均三嗪型)。这些化合物在立体障碍性胺的存在下或不存在下可单独使用或以混合物的形式使用。作为所述UV吸收剂以及光稳定剂,可以举出例如,2-(2'-羟基苯基)苯并三唑、2-羟基二苯甲酮、取代或未取代的安息香酸酯、丙烯酸酯、立体障害性胺、草酸酰胺、2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪、亚磷酸酯以及膦酸酯等。

[0238] 在本发明的组合物中,为了提高粘接性还可混合公知惯用的硅烷偶联剂或流动改质剂、附着促进剂作为其它成分。作为此类硅烷偶联剂,具体而言,可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三氯硅烷(KA-1003、信越化学)、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷(KBM-303、信越化学)、对苯乙炔基三甲氧基硅烷(KBM-1403、信越化学)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(KBM-502、信越化学)、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KBM-5103、信越化学)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KBM-903、信越化学)、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷以及3-巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0239] <填充剂>

[0240] 另外,在本发明的组合物中,还可根据粘度调整或保存稳定性、固化物的刚性或粘弹性、体积密度或膨胀率的调节等目的而添加填充剂(filter)。作为该填充剂,没有特别的限定,可以举出例如二氧化硅、硅藻土、氧化铝、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化锡、氧化钛、氧化铝(アルミナ)、氢氧化镁、氢氧化铝、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硫酸镁、石膏、硅酸钙、硅

酸铝、硅酸铝、钛酸钾、高岭土、滑石、玻璃珠、绢云母活性白土、皂土、氯化铝、氮化硅、美国专利第 5013768 号说明书中记载的玻璃微小球、或微粉化玻璃纤维等无机填充剂、或者聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯以及共聚了能够与其共聚的单体类的共聚物、聚酯微粒、聚氨酯微粒、橡胶微粒等公知的有机填充剂等。

[0241] <着色剂>

[0242] 另外,本发明的组合物中,从质感或辨认性、设计等观点出发,还可添加染料或颜料等着色剂。作为染料,可以利用市售的染料以及例如,“染料便覧”(有机合成化学协会编集、昭和 45 年刊)等文献中记载的公知的染料。具体而言,可以举出三芳基甲烷系、碳鎓系、葱醌系、萘醌系、醌亚胺系、偶氮次甲基系、偶氮系、金属络合物偶氮系、亚苄基系、氧杂菁(oxonol)系、花青苷系、吩噻嗪系、氧杂葱系、酞菁系、苯并吡喃、靛蓝系、次甲基系、吡啶系、噻嗪系、噻嗪系、葱吡啶酮系、方鎓(squarylium)系、吡喃鎓盐系、金属硫醇盐络合物等染料。

[0243] 作为优选的染料,可以举出例如,日本特开昭 58-125246 号、日本特开昭 59-84356 号、日本特开昭 59-202829 号、日本特开昭 60-78787 号等中记载的花青苷染料,日本特开昭 58-173696 号、日本特开昭 58-181690 号、日本特开昭 58-194595 号等中记载的次甲基染料,日本特开昭 58-112793 号、日本特开昭 58-224793 号、日本特开昭 59-48187 号、日本特开昭 59-73996 号、日本特开昭 60-52940 号、日本特开昭 60-63744 号等中记载的萘醌染料,日本特开昭 58-112792 号等中记载的方鎓色素、英国专利 434875 号记载的花青苷染料等。

[0244] 另外,美国专利第 5156938 号记载的近红外吸收敏化剂也可使用,另外优选使用美国专利第 3881924 号中记载的取代芳基苯并(硫代)吡喃鎓盐、日本特开昭 57-142645 号(美国专利第 4327169 号)记载的三次甲基噻喃鎓盐、日本特开昭 58-181051 号、日本特开昭 58-220143 号、日本特开昭 59-41363 号、日本特开昭 59-84248 号、日本特开昭 59-84249 号、日本特开昭 59-146063 号、日本特开昭 59-146061 号中记载的吡喃鎓系化合物、日本特开昭 59-216146 号记载的花青苷色素、美国专利第 4283475 号中记载的五次甲基硫代吡喃鎓盐等或日本特公平 5-13514 号、日本特公平 5-19702 号中公开的吡喃鎓盐化合物。另外,作为染料而优选的其它示例可以举出美国专利第 4756993 号说明书中记载的近红外吸收染料。

[0245] 另外,也可使用日本特开昭 64-90403 号公报、日本特开昭 64-91102 号公报、日本特开平 1-94301 号公报、日本特开平 6-11614 号公报、日本特登 2592207 号、美国专利第 4808501 号说明书、美国专利第 5667920 号说明书、美国专利第 5059500 号说明书、日本特开平 5-333207 号公报、日本特开平 6-35183 号公报、日本特开平 6-51115 号公报、日本特开平 6-194828 号公报、日本特开 2004-252201 号公报等中公开的色素。

[0246] 很多染料有时会降低聚合系的感度,作为着色剂特别优选使用颜料。

[0247] 作为本发明中根据需要添加的颜料,可以使用市售的颜料以及色材索引(C. I.)便覧、“最新颜料便覧”(日本颜料技术协会编、1977 年刊)、“最新颜料应用技术”(CMC 出版、1986 年刊)、“印刷油墨技术”CMC 出版、1984 年刊)、日本特开 2004-252201 号说明书、日本特开 2007-138105 号说明书、日本特开 2007-177177 号说明书等中记载的颜料。

[0248] 作为颜料的种类,可以举出黑色颜料、黄色颜料、橙色颜料、褐色颜料、红色颜料、紫色颜料、蓝色颜料、绿色颜料、荧光颜料、金属粉颜料、之外的聚合物结合色素。具体而言,

可以使用不溶性偶氮颜料、偶氮色淀颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料、酞菁系颜料、蒽醌系颜料、花以及紫环酮系颜料、硫靛系颜料、喹吡啶酮系颜料、二噁嗪系颜料、异吡啶满酮系颜料、奎酞酮系颜料、染色色淀颜料、吡嗪颜料、亚硝基颜料、硝基颜料、天然颜料、荧光颜料、无机颜料、炭黑等。这些颜料中优选使用炭黑。

[0249] 这些颜料可在不进行表面处理的情况下使用,也可实施表面处理使用。表面处理的方法中可以使用将树脂或石蜡进行表面涂布的方法、使表面活性剂附着的方法、使反应性物质(例如,硅烷偶联剂、环氧基化合物、聚异氰酸酯等)与颜料表面结合的方法等。上述表面处理方法在“金属石鹼の性質と応用”(幸書房)、“印刷油墨技术”(CMC出版、1984年刊)以及“最新颜料应用技术”(CMC出版、1986年刊)中有记载。

[0250] 颜料的粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的范围,特别优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的范围。颜料的粒径若为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,则分散物的图像记录层涂布液中的稳定性增加,另外,在 $10\mu\text{m}$ 以下时,图像记录层的均匀性良好。

[0251] 作为分散颜料的方法,可以使用墨液制造或墨粉制造等中使用的公知的分散技术。作为分散机,可以举出超声波分散器、砂磨机、磨碎机、微粒研磨机(pearl mill)、超细研磨机(super mill)、球磨机、叶轮分散机(impeller)、分散机、KD磨、胶体磨、负阻管、三辊磨、加压捏合机等。详细内容在《最新颜料应用技术》(CMC出版,1986年发行)中有记载。

[0252] 此外,还可根据需要在本发明的组合物中添加公知的添加剂。例如,表面活性剂、削光剂、例如欧州专利第438123号、英国专利第2180358号公报、以及日本特开平6-68309号公报中记载的硫醇、硫醚、二硫醚、磷盐、磷氧化物或磷等促进剂或助引发剂以及自动氧化剂、光学的光泽剂、湿润剂、平滑助剂、分散剂、凝集防止剂、消泡剂、流平剂、离子捕获剂、离子交换剂、例如二辛基邻苯二甲酸酯、双十二烷基邻苯二甲酸酯、三甘醇二辛酸酯、二甲基乙二醇邻苯二甲酸酯、三甲苯基二膦酸酯、二辛基己二酸酯、二丁基癸二酸酯、三乙酰基甘油等增塑剂、其它添加剂等。

[0253] 所述列举的添加剂优选根据用途领域所必须的特性进行选择。上述添加剂是本技术领域惯用的添加剂,因此,作为添加剂的添加量,优选根据各自的用途而添加常用的量。

[0254] 本发明的另一方案是含有至少一种所述<1>~所述<14>所述的炔属化合物、以及/或含有至少至少一种所述<15>~所述<19>所述的聚合物的组合物、或使所述<15>~所述<19>所述的聚合物固化而成的固化物。作为得到该固化物的方法,有使所述本发明的组合物、以及/或至少一种所述<15>~所述<19>中记载的聚合物或其溶液加热干燥的组合物、或将本发明的组合物的粉体熔融并使其固化的组合物等,但并不限于此。

[0255] 所得到的本发明的聚合物(聚合物)含有炔基作为构成成分,通过进一步使该炔基聚合,可得到具有更加优良的机械特性和耐热性的固化物。(在此,将聚合物中的炔发生反应而生成的生成物称为“固化物”)。作为炔基的反应方法,没有特别的限定,可根据热、光或放射线的照射来进行炔基之间的反应、即所谓的聚合反应。根据炔基的聚合反应的不同,所得到的目的物(固化物)具有支链或三维交联结构,可得到抗拉弹性模量和耐热性(玻璃转移温度)优良的成形物。

[0256] 本发明的组合物在保存时不发生聚合而保存稳定性优良,可根据交联基或聚合性基并通过赋予热、光、紫外线、电子线等能量而高效地引发聚合,该聚合性化合物可在短时间内有效地聚合,或键合于本发明的聚合物或化合物的侧链、主链、或末端的交联基发生交

联而形成固化的树脂固化物,提高了在有机溶剂中不溶的耐溶剂性、耐药品性、耐热性或机械强度等。因此,在可溶于有机溶剂中的状态下,作为各种基质树脂,能够以各种各样的方法应用于多种成形物的形成中,通用性高,成型后通过交联固化可发挥非常高的耐溶剂性、耐药品性、机械强度,因此活用作优良的树脂材料,适用作机械部件或电阻体等。因此,本发明的组合物可用作印刷墨液(例如,丝网印刷墨液、胶版印刷、苯胺印刷墨液),作为透明润饰(例如,对木材或金属的白色润饰或有色润饰),粉末涂布剂(特别是纸、木材、金属或塑料的涂布材料),用作用于建筑、物的标记或道路标记、照片复制方法、全息摄影记录的材料、图像记录方法、或印刷原版的制造、网版印刷掩模的制造的日光固化性涂布剂,用作齿科填充用组合物,用作粘接剂、用作感压粘接剂、用作层叠用树脂、用作液体以及膜状的抗蚀剂、阻焊剂、电镀抗蚀剂或永久抗蚀剂,用作印制电路板或电子电路用的光构成性电介质,用作各种各样的显示用途,用于等离子体显示面板或电发光显示装置的制造工序中的结构的形成,用于滤色片的制造(例如,美国专利第 5853446 号说明书、欧州专利第 863534 号、日本特开平 9-244230 号、日本特开平 10-62980 号、日本特开平 8-171863 号公报、美国专利第 5840465 号说明书、欧州专利第 855731 号、日本特开平 5-271576 号、日本特开平 5-67405 号公报中记载的滤色片),用于光学开关、光学栅格(干涉栅格)、光电路的制造,用作大量固化(透明成形用型的 UV 固化)或立体光固化(stereo lithography)方法的三次元的物品的制造(例如,美国专利第 4575330 号说明书中记载的)、复合材料(例如,至少含有玻璃纤维和/或其它纤维以及其它辅助剂的苯乙烯系聚酯)之外的厚层组合物的制造,用作用于电子设备以及集成电路的涂布或密封的抗蚀剂,或用作光纤,或用作光学透镜(例如,用于制造隐形眼镜、菲涅耳透镜的涂布)。本发明的感光性组合物还可应用于医用机器、辅助器具、移植的制造中。还可应用于德国专利第 19700064 号以及欧州专利第 678534 号公报中记载的具有热致变特性的凝胶的制造中。

[0257] 并且,成型后通过使其交联固化从而可发挥非常优良的耐溶剂性、耐药品性、机械的强度,可活用作优良的树脂材料。其中,特别优选用作电阻体用材料或防湿涂布用材料,例如,日本特开 2006-225481 号公报、日本特开 2006-176548 号公报、日本特开 2006-169398 号公报、日本特开 2005-194370 号公报、日本特开 2005-036158 号公报等中记载的滑动材料。也可在例如碳电阻体的粘合剂树脂、半导体的防湿涂布材料等中使用。用作可变电阻器用的电阻体时,例如,只要与碳混合制作电阻体糊剂,然后烧成即可。

[0258] 本发明中,优选通过加热形成交联结构的方案。能量的赋予若通过加热来进行,则作为加热方法,可以使用例如利用加热器的炉、加热板、利用红外线或可见光的光热变化进行加热等。优选的固化方法为对本发明的聚合物赋予温度的方法,优选的固化温度为 50 ~ 500℃,更优选为 150 ~ 450℃,更优选为 200 ~ 400℃。另外,固化需要的时间根据温度的不同而不同,不能一概而论,为 0.1 秒 ~ 24 小时,优选为 10 分钟 ~ 10 小时,更优选为 30 分 ~ 5 小时。处于上述范围时,可得到具有优良的机械特性和耐热性的固化物。

[0259] 若能量的赋予通过光的照射来进行,则作为光照射方法,可以使用例如,低压 ~ 超高压的各种水银灯、金属卤化物灯、Xe 灯等从紫外区域到可见光区域的光源等。

[0260] 另外,作为该方法中得到的固化物的形状,有膜、颗粒、纤维状的形状、其它的各种成型物等,但并不限于此。本专利申请主张 2007 年 9 月 19 日申请的日本专利申请第 2007-242585 号、2007 年 9 月 28 日申请的日本专利申请第 2007-256373 号、2008 年 3 月 31

日申请的日本专利申请第 2008-094262 号、以及 2008 年 3 月 31 日申请的日本专利申请第 2008-094269 号的优先权的利益,在此引用这些申请专利的全部公开内容。

[0261] 【实施例】

[0262] 以下通过实施例更加详细地说明本发明,但本发明并不限于此。为了极性特性评价,对所得到的化合物进行 H-NMR, MS 的各种光谱的测定。各特性的测定条件如下所述。

[0263] < 试验方法 >

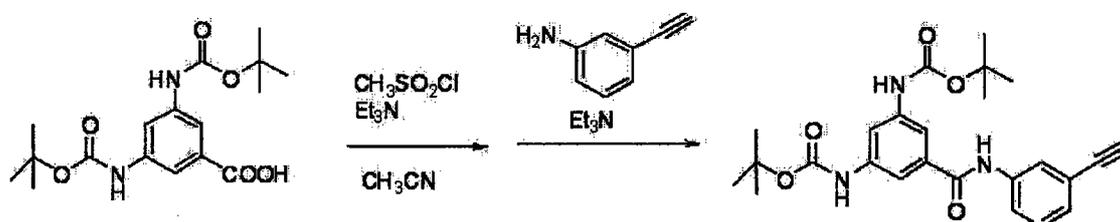
[0264] (1) 核磁共振光谱分析 ($^1\text{H-NMR}$):使用 BRUKER 公司制 AV400M,在共振频率数 400MHz 下进行测定。测定溶剂使用作为重氢化溶剂的重氢化二甲基亚砷 DMSO-d_6 。

[0265] (2) 质量分析 (MS):使用 Applied Biosystems 公司制 APIQSTARPulsar i,利用 ESI 法进行测定。

[0266] [实施例 1a]

[0267] 根据下式,合成中间体化合物 1a。

[0268]



中间体化合物 1a

[0269] 在 300ml 的三口烧瓶中,在氮气流下依次加入化合物 3,5-(二叔丁基氨基)二氨基安息香酸 10.0g (28.4mmol)、乙腈 100ml、三乙基胺 2.87g (28.4mmol),并进行搅拌。在冰冷却下滴入甲烷磺酰氯 3.25g (28.4mmol),在冰冷却中搅拌 30 分钟。在该反应液中滴入在乙腈 5ml 中混合了 3-乙炔基苯胺 3.32g (28.4mmol) 和三乙基胺 2.87g (28.4mmol) 的溶液。用 HPLC 确认原料消失后,加入水 250ml 和乙酸乙酯 250ml,进行分液。在所得到的乙酸乙酯层中加入 1 当量盐酸水溶液进行分液后,用碳酸氢钠水溶液进行中和,并用蒸馏水进行洗涤。用无水硫酸镁干燥所得到的乙酸乙酯层,并用旋转蒸发器进行浓缩。得到褐色固体 9.6g。

[0270] 在褐色固体 9.6g 中加入 80ml 甲醇,搅拌的同时进行加热回流。确认了完全溶剂而后冷却 2 小时,过滤所得到的结晶,得到目的中间体化合物 1a 5.3g (11.7mmol) (收率 41%)。所得到的化合物的物性值如下。

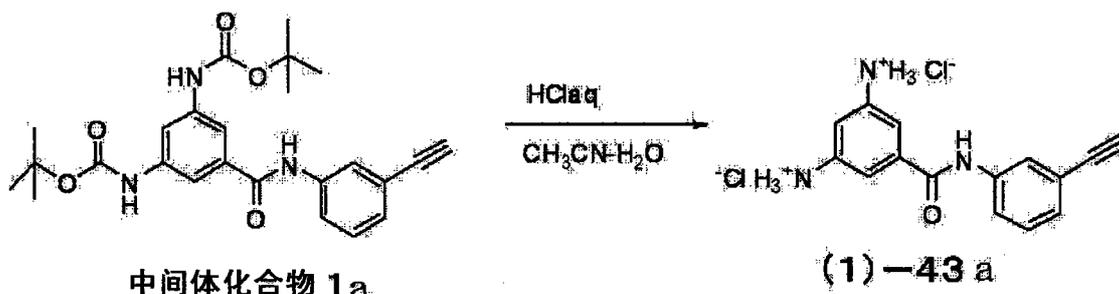
[0271] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6): δ 10.40 (s, 1H)、9.86 (s, 2H) 8.27 (s, 1H)、7.87 (s, 2H)、7.81 (s, 1H)、7.62 (d, 1H)、7.29 (s, 1H)、7.14 (d, 1H)、4.10 (s, 1H)、1.49 (s, 18H)

[0272] MS: M^+ = 451.21

[0273] [实施例 2a]

[0274] 根据下式合成例示化合物 (1)-43a。

[0275]



[0276] 在 200ml 三口烧瓶中加入中间体化合物 1a 3.0g(6.64mmol)、乙腈 60ml 以及蒸馏水 10ml, 在室温下搅拌。再在该溶液中加入浓盐酸 17ml, 并搅拌 4 小时。加入 60ml 乙腈, 过滤析出的固体, 得到 1.29g 目的化合物 (1)-43a(收率 61%)。所得到的化合物的物性值如下所示。

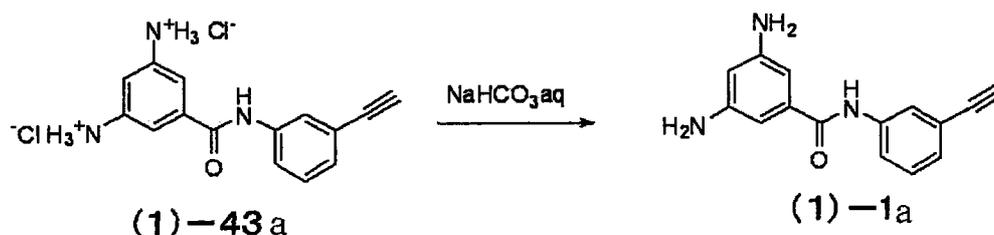
[0277] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 10.04(s, 1H)、7.92(s, 1H)、7.76(d, 1H)、7.36(t, 1H)、7.22(d, 1H)、6.96(s, 1H)、6.68(s, 1H)、4.19(s, 1H)

[0278] MS : M^+ = 323.06

[0279] [实施例 3a]

[0280] 根据下式合成例示化合物 (1)-1a。

[0281]



[0282] 加入 1.0g(3.08mmol) 化合物 (1)-43a、45ml 蒸馏水并进行搅拌。再在该溶液中添加碳酸氢钠直至 $\text{pH} = 7$ 。将所析出的固体进行过滤来将其分离, 得到 0.77g 目的化合物 (1)-1a(收率 99.4%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

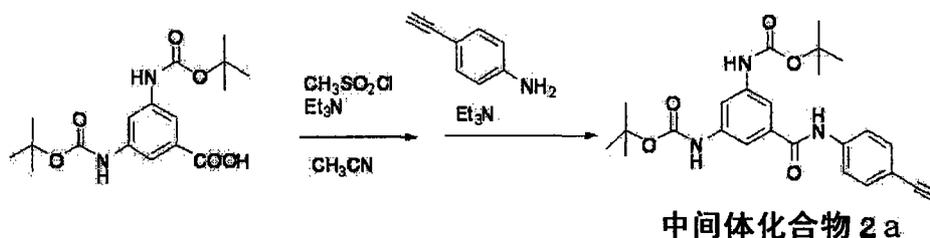
[0283] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 10.03(s, 1H)、7.92(s, 1H)、7.77(d, 1H)、7.32(t, 1H)、7.14(d, 1H)、6.28(s, 1H)、6.00(s, 1H)、4.95(s, 4H)、4.16(s, 1H)

[0284] MS : M^+ = 251.11

[0285] [实施例 4a]

[0286] 根据下式合成例示中间体化合物 2a。

[0287]



[0288] 在中间体化合物 1a 的合成中, 除了使用 4-乙炔基苯胺 (28.4mmol) 来代替 3-乙炔基苯胺 (28.4mmol) 之外, 与合成中间体化合物 1a 同样地得到 8.3g 下式所示的中间体化合物 2a(收率 65%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

[0289] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 10.40(s, 1H)、9.51(s, 2H)、7.81(s, 1H)、7.75(d, 2H)、

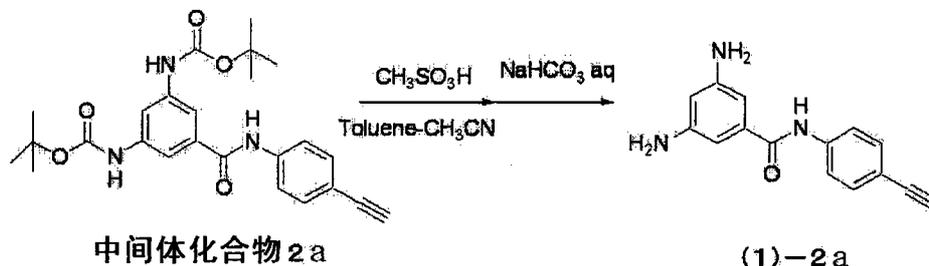
7. 52 (s, 2H)、7. 44 (d, 2H)、4. 10 (s, 1H)、1. 48 (s, 18H)

[0290] MS :M⁺ = 451. 21

[0291] [实施例 5a]

[0292] 根据下式合成例示化合物 (1)-2a。

[0293]



[0294] 在 500ml 三口烧瓶中加入 3. 0g (6. 64mmol) 中间体化合物 2a、100ml 甲苯以及 150ml 乙腈, 在室温下进行搅拌。再在该溶液中加入甲磺酸 1. 2g 并搅拌 4 小时。将反应液加入碳酸氢钠水溶液中, 再加入乙酸乙酯进行分液, 用蒸馏水洗净。用无水硫酸镁干燥所得到的乙酸乙酯层, 用旋转蒸发仪进行浓缩。过滤析出的固体, 得到 0. 74g 目的化合物 (1)-2a (收率 44%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

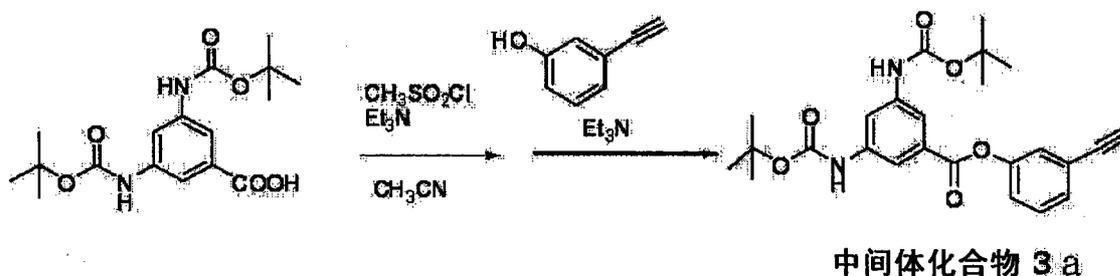
[0295] ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ 10. 12 (s, 1H)、7. 77 (d, 2H)、7. 42 (d, 2H)、6. 27 (s, 1H)、5. 99 (s, 1H)、4. 96 (s, 4H)、4. 08 (s, 1H)

[0296] MS :M⁺ = 251. 11

[0297] [实施例 6a]

[0298] 根据下式合成例示中间体化合物 3a。

[0299]



[0300] 在中间体化合物 1a 的合成中, 除了代替 3-乙炔基苯胺 (28. 4mmol) 而使用 3-乙炔基苯酚 (28. 4mmol) 以外, 与中间体化合物 1a 合成同样地得到 8. 35g 中间体化合物 3a (收率 65%)。所得到的化合物的物性值为以下。

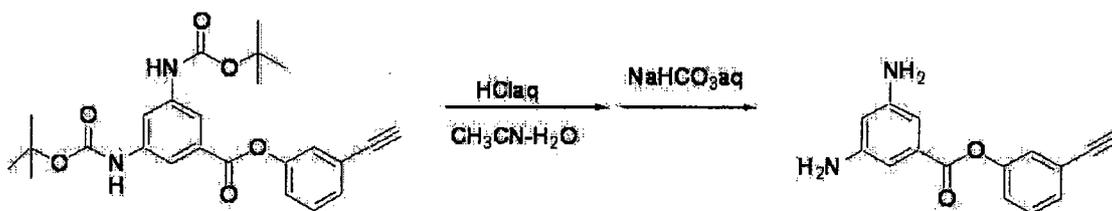
[0301] ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ 9. 86 (s, 2H) 8. 27 (s, 1H)、8. 12 (s, 2H)、7. 32 (d, 1H)、7. 31 (t, 1H)、7. 29 (s, 1H)、7. 13 (d, 1H)、3. 06 (s, 1H)、1. 49 (s, 18H)

[0302] MS :M⁺ = 452. 19

[0303] [实施例 7a]

[0304] 根据下式合成例示化合物 (1)-3a。

[0305]



中间体化合物 3 a

(1)-3a

[0306] 在 500ml 三口烧杯中加入 2.5g (5.52mmol) 中间体化合物 3a、乙腈 50ml、蒸馏水 10ml 并进行搅拌。在该溶液中加入浓盐酸 14ml 并搅拌 4 小时。再向反应液中添加碳酸氢钠水溶液,加入乙酸乙酯进行分液,用蒸馏水进行洗净。用无水硫酸镁干燥所得到的乙酸乙酯层,用旋转蒸发仪进行浓缩。过滤所析出的固体,得到 1.15g 目的化合物 (1)-3a (收率 82%)。所得到的化合物的物性值如下。

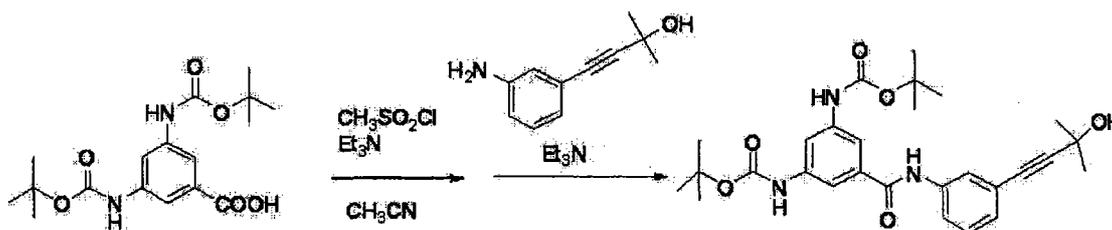
[0307] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 7.32 (d, 1H)、7.31 (s, 1H)、7.30 (t, 1H)、7.13 (d, 1H)、6.70 (s, 2H)、5.91 (s, 1H)、5.85 (s, 4H)、3.06 (s, 1H)

[0308] MS : M^+ = 252.09

[0309] [实施例 8a]

[0310] 根据下式合成例示中间体化合物 4a。

[0311]



中间体化合物 4 a

[0312] 在中间体化合物 1a 的合成中,除了代替 3-乙炔基苯胺 (28.4mmol) 而使用 4-(3-氨基苯基)-2-甲基-3-丁炔-2-醇 (28.4mmol) 以外,与中间体化合物 1a 合成相同地得到 6.51g 中间体化合物 4a (收率 45%)。所得到的化合物的物性值如下。

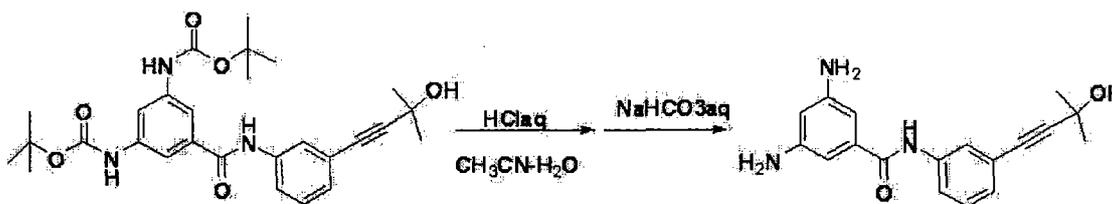
[0313] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 10.40 (s, 1H)、9.86 (s, 2H)、8.27 (s, 1H)、7.87 (s, 2H)、7.81 (s, 1H)、7.62 (d, 1H)、7.29 (t, 1H)、7.16 (d, 1H)、5.45 (s, 1H)、1.49 (s, 18H)、1.47 (s, 6H)

[0314] MS : M^+ = 509.59

[0315] [实施例 9a]

[0316] 根据下式合成例示化合物 (1)-16a。

[0317]



中间体化合物 4 a

(1)-16a

[0318] 在例示化合物 (1)-3a 的合成中,除了代替中间体化合物 3a (5.52mmol) 而使用

中间体化合物 4a(5.52mmol) 以外,与 (1)-3a 合成同样地进行试验,得到 1.22g 化合物 (1)-16a(收率 71%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

[0319] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.40(s, 1H)、7.81(s, 1H)、7.62(d, 1H)、7.29(t, 1H)、7.16(d, 1H)、6.51(s, 2H)、5.91(s, 1H)、5.85(s, 4H)、5.45(s, 1H)、1.47(s, 6H)

[0320] MS : M^+ = 309.15

[0321] [实施例 10a]

[0322] (1)-1a 的连续合成

[0323] 在 1000ml 三口烧杯中加入 3,5-二氨基安息香酸 10g(65.7mmol)、叔丁醇 150ml、1N NaOH 水溶液 150ml 并进行搅拌,确认溶解。边进行冰冷却边滴加二碳酸二叔丁酯 29.4g(134.7mmol) 并进行搅拌。用 HPLC 确认原料消失后,加入甲苯 300ml,再加入盐酸中和后进行分液。加入水 200ml 分液后,在油层中加入三乙基胺 6.7g(65.7mmol) 在氮气气氛下进行搅拌。再在冰冷却下向该反应液中滴加甲烷磺酰氯 7.5g(65.7mmol),在冰冷却中搅拌 30 分钟。向该反应液中滴加在甲苯 10ml 中混合了 3-乙炔基苯胺 7.7g(65.7mmol) 和三乙基胺 6.7g(65.7mmol) 的溶液。用 HPLC 确认了原料消失后,加入水 200ml 进行分液。在所得到的甲苯层中加入甲磺酸 22.1g(230mmol) 并在室温下进行搅拌。用 HPLC 确认原料消失后,用碳酸氢钠水溶液进行中和,并用蒸馏水进行洗涤。用蒸发器浓缩所得到的有机层,得到 (1)-1a 7.74g(收率 47%)。所得到的化合物的物性值与实施例 3a 中的化合物相同。

[0324] [实施例 11a]

[0325] 在实施例 10a 中,除了代替 3-乙炔基苯胺而使用 3,5-二乙炔基苯胺以外,根据实施例 10a 合成化合物 (1)-11a。

[0326] [实施例 12a]

[0327] 实施例 10a 中,除了代替 3-乙炔基苯胺而使用 3,5-二乙炔基苯胺以外,根据实施例 10a 合成化合物 (1)-11a。

[0328] [实施例 13a]

[0329] (1)-30a 的合成

[0330] 在 500ml 三口烧杯中依次加入阿米酚二盐酸盐 10g(0.050mol)、水 200ml、碳酸钾 21.0g(0.15mol) 并进行搅拌使其溶解。在冰冷却下花 1.5 小时滴下二碳酸二叔丁酯 22.3g(0.10mol),滴下终止后,恢复到室温后进行反应。用 HPLC 确认原料消失后,用 HCl 进行中和、酸析,过滤后得到中间体 1a。将所得到的中间体 1a 溶解于 NMP 中,加入吡啶 19.8g(0.15mol)。在冰冷却下滴加氯碳酸苯酯,滴下终止后返回至室温,进行反应。用 HPLC 确认原料消失后,加入 3-乙炔基苯酚 11.8g(0.10mol) 加热至 50°C。用 HPLC 确认 3-乙炔基苯酚消失后,在冰冷却下加入甲磺酸 96.1g(1.0mol) 实施反应。将所得到的反应液用碳酸氢钠水中和后,用甲苯进行晶析得到 60g(1)-30a (收率 45%)。

[0331] 所得到的化合物的物性如下所述。

[0332] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 7.24(s, 1H)、7.23(d, 2H)、7.20(t, 1H)、7.05(d, 1H)、6.57(d, 2H)、5.79(d, 1H)、5.63(s, 1H)、5.85(s, 4H)、3.06(s, 1H)

[0333] MS : M^+ = 268.08

[0334] [实施例 14a]

[0335] 实施例 10a 中,除了代替 3-乙炔基苯胺而使用 3-乙炔基-4-氟苯胺以外,根据实

实施例 10a 合成化合物 (1)-35a。

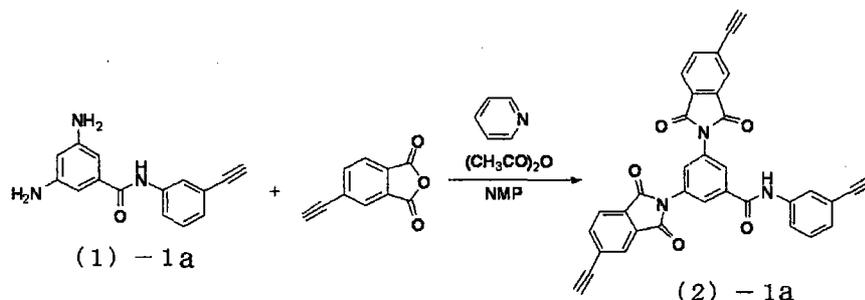
[0336] [实施例 15a]

[0337] 实施例 10a 中,除了代替 3,5- 二氨基安息香酸而使用 3,5- 二氨基环己烷羧酸以外,根据实施例 10a 合成化合物 (1)-59a。

[0338] [实施例 16a]

[0339] 根据以下的方法合成化合物 (2)-1a。

[0340]



[0341] 在 100ml 四口烧杯中投入通过实施例 3a 的方法合成的 (1)-1a 3.0g(11.9mmol) 和 NMP 20g,在氮气流下使其溶解。分批加入 4- 乙炔基无水邻苯二甲酸酐 4.11g(23.9mmol),在室温下搅拌 4 小时,合成酰胺酸溶液。接着,滴加吡啶 0.19g(2.39mmol)、乙酸酐 7.32g(71.6mmol)。在室温下搅拌数小时,过滤析出的结晶进行干燥得到 5.01g(1)-30a(收率 75%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

[0342] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.40 (s, 1H)、8.29 (s, 2H)、8.27 (s, 1H)、8.10 (d, 2H)、8.07 (s, 2H)、7.85 (d, 2H)、7.81 (s, 1H)、7.62 (d, 1H)、7.29 (t, 1H)、7.14 (d, 1H)、4.08 (s, 1H)、3.06 (s, 2H)

[0343] MS : M^+ = 559.12

[0344] [实施例 17a]

[0345] (3)-5a 的合成

[0346] 根据非专利文献 2 所述的方法,根据 (1)-1a、4- 苯基乙炔基邻苯二甲酸酐、4,4'- 氧基二苯胺以及 4,4'- 氧基二邻苯二甲酸酐的 N- 甲基吡咯烷酮 (以下简称为 NMP) 溶液,来调整平均分子量为约 9000 的酰胺酸低聚物溶液,将所得到的酰胺酸低聚物离心分离后,经过涂布、干燥以及依次在 100℃、250℃、350℃ 下各进行 1 小时热处理的过程,得到酰亚胺低聚物交联物的膜。另一方面,在酰胺酸低聚物的 NMP 溶液中加入甲苯,经过共沸脱水工序、冷却、过滤,在经过依次用水· 甲醇洗涤以及干燥工序,将酰亚胺低聚物分离。

[0347] 利用美国材料试验协会 (ASTM) D882 项的方法测定通过上述记载的方法调整了的膜在 23℃ 下的力学特性。结果如表 1 所示。

[0348] [实施例 18a]

[0349] 在实施例 17a 中,除了代替 (1)-1a 而使用 (1)-35a 以外,与实施例 17a 同样地进行试验,得到酰亚胺低聚物。

[0350] 将所得到的聚合物的物性测定结果如表 1 所示。

[0351] [实施例 19a]

[0352] 在实施例 17a 中,代替 (1)-1a 而使用 (1)-59a 以外,与实施例 17a 同样地进行实验,得到酰亚胺低聚物。

[0353] 将所得到的聚合物的物性测定结果示于表 1。

[0354] [实施例 20a]

[0355] 在经惰性气体取代了的 200mL 三口烧瓶中加入双(4-氨基苯基)醚 0.018mol、化合物(1)-1a 0.005mol、苯胺 0.004mol,加入 NMP110mL 进行溶解。边在室温下搅拌该反应液边将 4,4'-(2,2-六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐 0.025mol 以固体的形式直接加入,在室温下搅拌 2 小时。然后加入乙酸酐 0.05mol、吡啶 0.005mol,在室温下搅拌 1 小时,然后加热至 60℃ 搅拌 3 小时,得到聚酰亚胺的溶液。

[0356] 将所得到的溶液滴入乙腈 300mL 中,将生成的沉淀物过滤、干燥,由此得到在两个末端具有(1)-1a 的聚酰亚胺的粉末。使该粉末 10g 溶解于 50mL 的 N-甲基-2-吡咯烷酮,得到具有(1)-1a 的聚酰亚胺的溶液。将该溶液使用刮刀在石英玻璃板上涂布、干燥,在 250℃ 下进行热固化处理后,对该石英玻璃板上所得到的聚酰亚胺的膜,用美国材料试验协会 (ASTM)D882 项的方法测定在 23℃ 的力学特性。将其结果示于表 1。

[0357] [实施例 21a]

[0358] 在实施例 20a 中,除了代替(1)-1a 而使用(1)-35a 以外,与实施例 20a 同样地进行实验,得到酰亚胺低聚物。

[0359] 用美国材料试验协会 (ASTM)D882 项的方法测定通过上述记载方法制备的膜在 23℃ 下的力学特性。结果如表 1 所示。

[0360] [实施例 22a]

[0361] 在经惰性气体取代了的 200mL 的三口烧瓶中,加入化合物(1)-1a(0.018mol)、三乙基胺(0.090mol),并加入 NMP110mL 进行溶解。冰冷却该反应液,滴加 4-硝基苯酚(0.020mol),并在相同的温度下搅拌 30 分钟。向该溶液中缓慢加入在 NMP20ml 溶解了 3,4'-(二氨基二苯基醚(0.018mol)的溶液,滴加终止后恢复至室温搅拌 2 个小时。将该溶液使用刮刀涂布于石英玻璃板上并进行干燥,再在 250℃ 下进行热固化处理后,对于该石英玻璃板上所得到的聚酰亚胺的膜使用美国材料试验协会 (ASTM)D882 项的方法测定 23℃ 下的力学特性。将该结果示于表 1。

[0362] [实施例 23a]

[0363] 在经惰性气体取代了的 200mL 的三口烧瓶中,加入化合物(1)-1a(0.018mol)、三乙基胺(0.090mol),加入 NMP110mL 使其溶解。将该反应液冰冷却,滴加 4-硝基苯酚(0.020mol)并在相同的温度下搅拌 30 分钟。再向该溶液中缓慢加入在 NMP20ml 中溶解了的 4,4'-(二羟基二苯基甲烷(0.018mol)的溶液,滴加终止后恢复至室温搅拌 2 小时。

[0364] 将该溶液用刮刀涂布于石英玻璃板上并进行干燥,在 250℃ 下进行热固化处理后,对于该石英玻璃板上所得到的聚酰亚胺的膜,使用美国材料试验协会 (ASTM)D882 项的方法测定 23℃ 的力学特性。将该结果示于表 1。

[0365] [实施例 24a]

[0366] 在经惰性气体取代了的 200mL 的三口烧瓶中,加入化合物(1)-1a(0.018mol)、苯胺(0.004mol)、三乙基胺(0.090mol),再加入 NMP110mL 使其溶解。边将该反应液在室温下搅拌,边将 3,3'-(羰二羧酸二氯化物 0.018mol 以固体的形式直接缓慢加入,在室温下搅拌 2 小时。将溶液使用刮刀涂布于石英玻璃板上并进行干燥,在 250℃ 下进行热固化处理后,对于在该石英玻璃板上得到的聚酰亚胺的膜,用美国材料试验协会 (ASTM)D882 项的方

法测定 23℃ 下的力学特性。将该结果示于表 1。

[0367] [比较例 1a]

[0368] 根据“聚合物”(Polymer), 1994 年、第 35 卷、4857-4864 页中所述的方法, 由 4- 苯基乙炔基邻苯二甲酸酐、3,4'- 氧基二苯胺以及 4,4'- 氧基二邻苯二甲酸酐的 N- 甲基吡咯烷酮溶液, 制备了平均分子量约 9000 的酰胺酸低聚物溶液, 将所得到的酰胺酸低聚物离心分离后, 经过涂布、干燥、以及依次在 100℃、250℃、350℃ 下进行各 1 小时的热处理, 得到酰亚胺低聚物交联物的膜。另一方面, 在酰胺酸低聚物的 N- 甲基吡咯烷酮溶液中加入甲苯, 经过共沸脱水工序、冷却、过滤、依次用水·甲醇进行洗涤以及干燥工序, 将酰亚胺低聚物分离。

[0369] 将该粉末溶解于 NMP 中得到溶液, 与实施例 17a 同样地在石英玻璃板上使用刮刀进行涂布, 并进行干燥, 在 250℃ 下进行热固化处理后, 对于该石英玻璃板上得到的聚酰亚胺的膜, 用美国材料试验协会 (ASTM) D882 项的方法测定 23℃ 下的力学特性。将该结果示于表 1。

[0370] [比较例 2a]

[0371] 在实施例 22a 中, 除了代替 (1)-1a 而使用 3,5- 二甲基苯胺以外, 与实施例 22a 同样地进行实验。将所得到的膜的物性测定值示于表 1。

[0372] [比较例 3a]

[0373] 在实施例 23a 中, 除了代替 (1)-2a 而使用 3,5- 二甲基苯胺以外, 与实施例 23a 同样地进行实验。将所得到的物性测定值示于表 1。

[0374] [比较例 4a]

[0375] 在实施例 24a 中, 除了代替 (1)-1a 而使用 3,4'- 二氨基二苯基醚、代替苯胺而使用 4- 苯基乙炔基邻苯二甲酸酐 (0.004mol) 以外, 与实施例 24a 同样地进行实验。将所得到的膜的物性测定值示于表 1。

[0376] [比较例 5a]

[0377] 在实施例 16a 中, 除了代替 (1)-1a 而使用苯胺以外, 与实施例 16a 同样地进行实验。将所得到的膜的物性测定值示于表 1。

[0378] 用美国材料试验协会 (ASTM) D882 项的方法测定通过上述记载的方法制备的膜在 23℃ 下的力学特性。结果如表 1 所示。

[0379] 【表 1】

[0380]

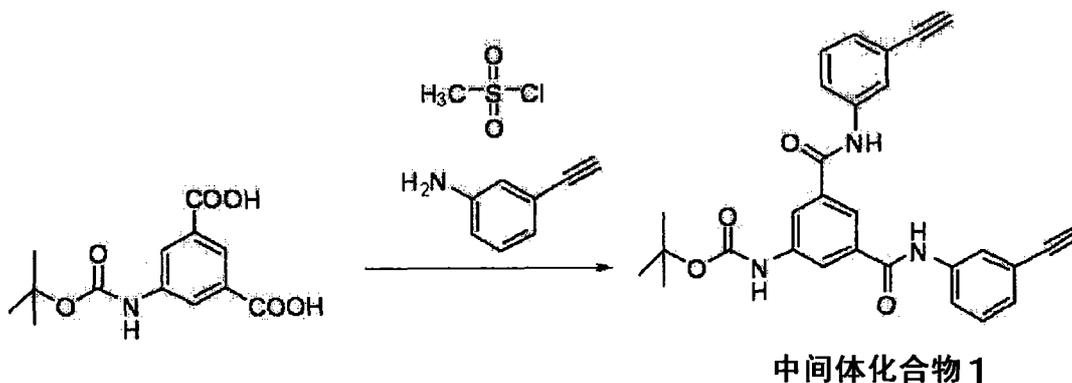
聚酰亚胺	抗拉强度	弹性模量
实施例 17a	139.1MPa	3.8GPa
实施例 18a	150.3MPa	4.1GPa
实施例 19a	137.5MPa	3.6GPa
实施例 20a	156.4MPa	3.3GPa

聚酰亚胺	抗拉强度	弹性模量
实施例 21a	157.8MPa	3.4GPa
实施例 22a	83.2MPa	1.9GPa
实施例 23a	147.2MPa	1.4GPa
实施例 24a	105.1MPa	2.7GPa
比较例 1a	122.2MPa	3.0GPa
比较例 2a	75.9MPa	1.3GPa

[0381] [实施例 1]

[0382] 根据下式,合成中间体化合物 1。

[0383]



[0384] 在 300ml 三口烧瓶中,在氮气流下,依次加入化合物 5-(叔丁基羧基)氨基异邻苯二甲酸 8.0g (28.4mmol)、乙腈 100ml、三乙基胺 5.74g (56.8mmol) 并进行搅拌。在冰冷却下滴加甲烷磺酰氯 6.5g (56.8mmol),在冰冷却中搅拌 30 分钟。向该反应液中加入在乙腈 5ml 中混合了 3-乙炔基苯胺 6.64g (56.8mmol) 和三乙基胺 5.74g (56.8mmol) 的溶液。用 HPLC 确认原料消失后,加入水 250ml 和乙酸乙酯 250ml 进行分液。在所得到的乙酸乙酯层中加入 1 当量盐酸水溶液进行分液后,用碳酸氢钠水溶液中和,并用蒸馏水洗涤。用无水硫酸镁干燥所得到的乙酸乙酯层,用旋转蒸发仪进行浓缩。得到褐色固体 9.7g。

[0385] 在褐色固体 9.7g 中加入甲醇 80ml,边搅拌边加热回流。确认完全溶解后冰冷却 2 个小时,过滤所得到的结晶,得到目的中间体化合物 15.6g (11.7mmol) (收率 41%)。所得到的化合物的物性值如下所示。

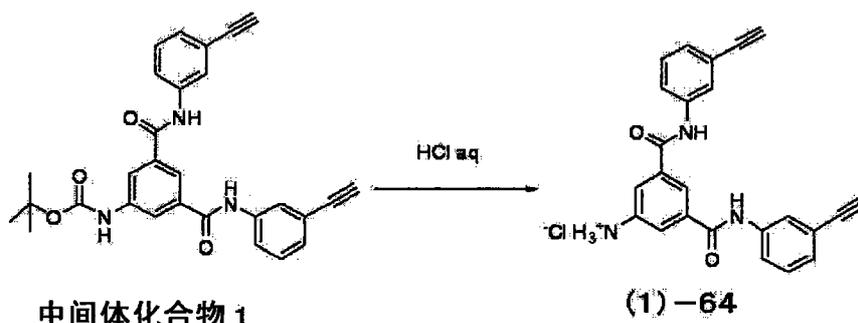
[0386] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 10.34 (s, 2H)、9.80 (s, 1H)、7.96 (t, 2H)、7.79 (d, 2H)、7.61 (s, 1H)、7.37 (t, 2H)、7.26 (d, 2H)、7.20 (d, 2H)、4.19 (s, 2H)、1.50 (s, 9H)

[0387] MS : M^+ = 479.53

[0388] [实施例 2]

[0389] 根据下式合成例示化合物 (1)-64。

[0390]



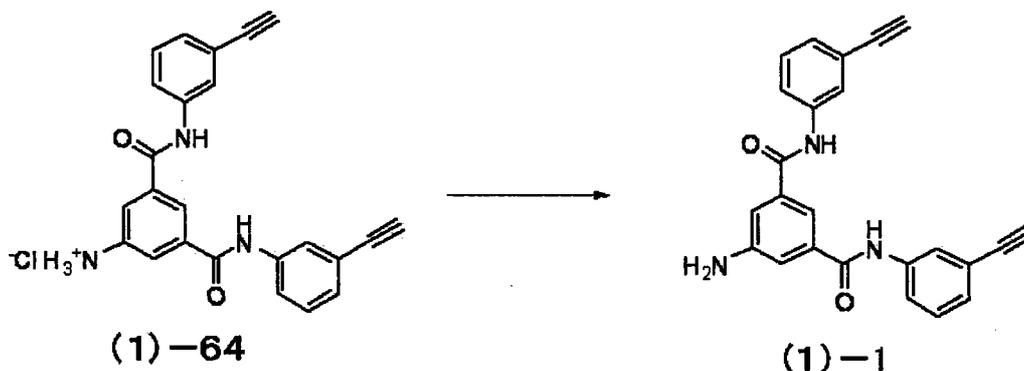
[0391] 在 200ml 三口烧瓶中加入中间体化合物 13.18g (6.64mmol)、乙腈 60ml 以及蒸馏水 10ml, 在室温下进行搅拌。向该溶液中加入浓盐酸 17ml 并搅拌 4 小时。加入 60ml 乙腈, 过滤析出的固体, 得到 1.68g (收率 61%) 目的化合物 (1)-64。所得到的化合物的物性值如下所述。

[0392] MS : M^+ = 415.88

[0393] [实施例 3]

[0394] 根据下式合成例示化合物 (1)-1。

[0395]



[0396] 加入 1.28g (3.08mmol) 化合物 (1)-64、蒸馏水 45ml 并进行搅拌。向该溶液中加入碳酸氢钠直至 pH = 7。利用过滤分离析出的固体, 得到 1.16g (收率 99.4%) 目的化合物 (1)-1。所得到的化合物的物性值如下所述。

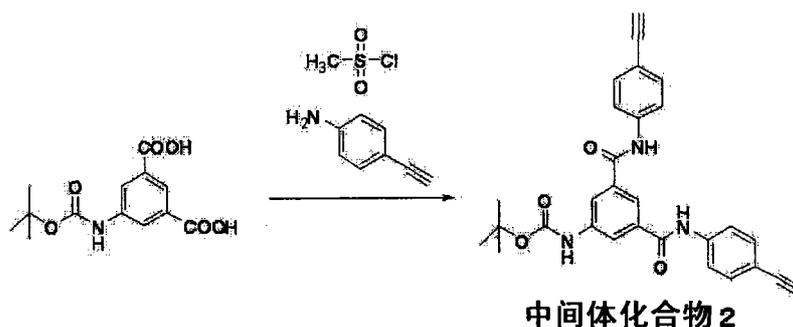
[0397] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : 10.34 (s, 2H)、 δ 7.96 (t, 2H)、7.79 (d, 2H)、7.61 (s, 1H)、7.37 (t, 2H)、7.26 (d, 2H)、7.20 (d, 2H)、5.65 (s, 2H)、4.19 (s, 2H)

[0398] MS : M^+ = 379.41

[0399] [实施例 4]

[0400] 根据下式合成例示中间体化合物 2。

[0401]



[0402] 在中间体化合物 1 的合成中,除了代替 3-乙炔基苯胺 (56.8mmol) 而使用 4-乙炔基苯胺 (56.8mmol) 以外,与中间体化合物 1 合成同样地得到 8.87g 中间体化合物 2 (收率 65%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

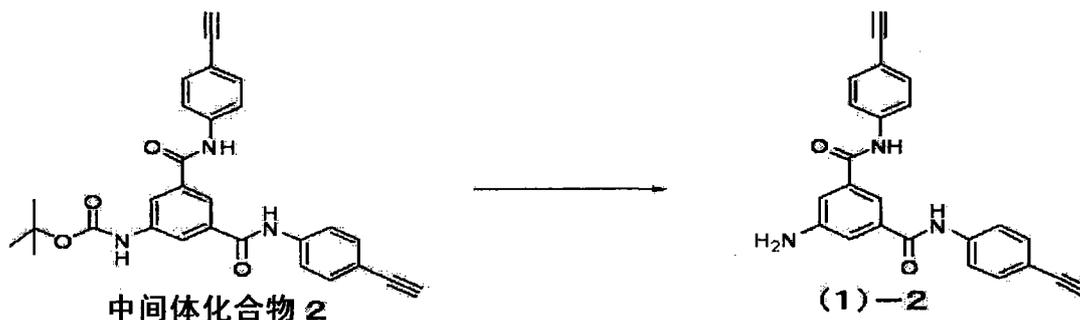
[0403] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.34 (s, 2H) 、9.80 (s, 1H) 、8.16 (s, 2H) 、8.09 (s, 1H) 、7.81 (d, 4H) 、7.48 (d, 4H) 、4.12 (s, 2H) 、1.50 (s, 9H)

[0404] MS : M^+ = 479.53

[0405] [实施例 5]

[0406] 根据下式合成例示化合物 (1)-2。

[0407]



[0408] 向 500ml 三口烧瓶中加入 3.18g (6.64mmol) 中间体化合物 2、甲苯 100ml、以及乙腈 150ml,在室温下进行搅拌。向该溶液中加入甲磺酸 1.2g 搅拌 4 小时。将该反应液加入到碳酸氢钠水溶液中,并加入乙酸乙酯进行分液,用蒸馏水进行洗净。用无水硫酸镁干燥所得到的乙酸乙酯层,用旋转蒸发仪浓缩。过滤析出的固体,得到 1.11g 目的化合物 (1)-2 (收率 44%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

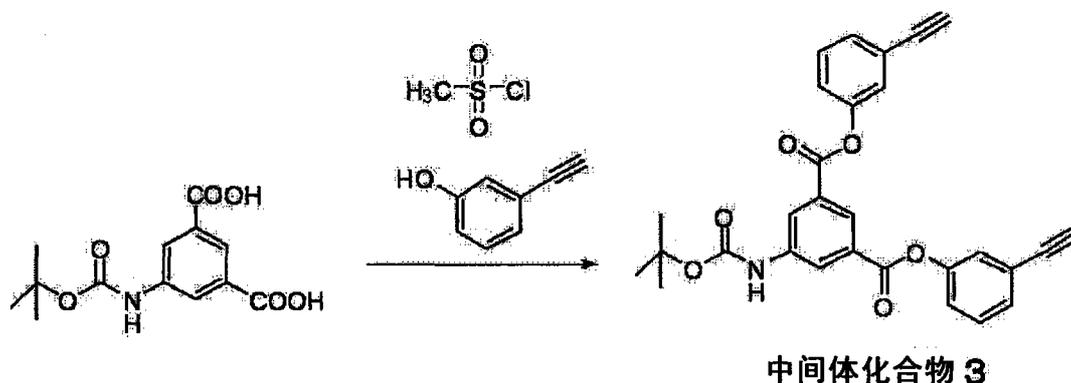
[0409] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.34 (s, 2H) 、7.81 (d, 4H) 、7.60 (s, 1H) 、7.46 (d, 4H) 、7.26 (s, 2H) 、5.65 (s, 2H) 、4.12 (s, 2H)

[0410] MS : M^+ = 379.41

[0411] [实施例 6]

[0412] 根据下式,合成例示中间体化合物 3。

[0413]



[0414] 在中间体化合物 1 的合成中,除了代替 3-乙炔基苯胺 (56.8mmol) 而使用 3-乙炔基苯酚 (56.8mmol) 以外,与中间体化合物 1 合成同样地实施得到 8.89g 中间体化合物 3 (收率 65%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

[0415] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 9.77 (s, 1H) 、7.98 (s, 1H) 、7.59 (s, 2H) 、7.32 (d, 2H) 、

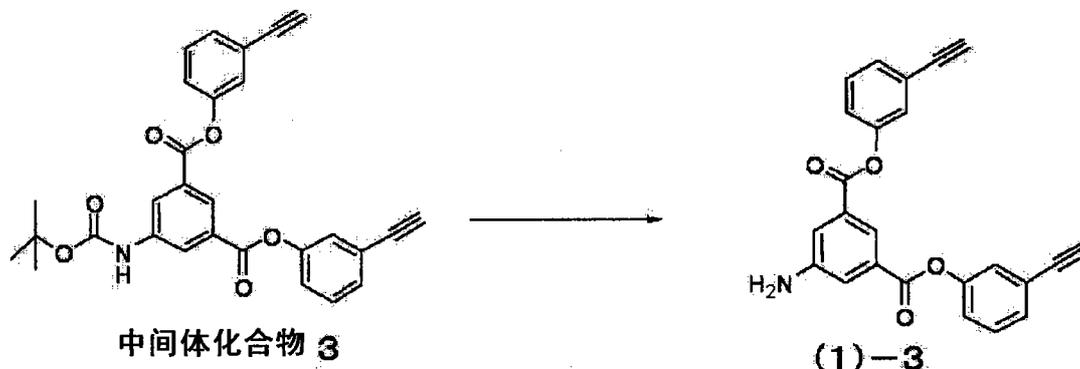
7.31 (t, 2H)、7.30 (t, 2H)、7.13 (d, 2H)、3.08 (s, 2H)、1.50 (s, 9H)

[0416] MS : M^+ = 481.50

[0417] [实施例 7]

[0418] 根据下式合成例示化合物 (1)-3。

[0419]



[0420] 向 200ml 三口烧杯中加入 2.65g (5.52mmol) 中间体化合物 3、乙腈 50ml、蒸馏水 10ml 并进行搅拌。再向该溶液中加入浓盐酸 14ml 并搅拌 4 小时。向反应液中中加入碳酸氢钠水溶液,加入乙酸乙酯进行分液,用蒸馏水进行洗涤。用无水硫酸镁干燥所得到的乙酸乙酯层,用旋转蒸发仪进行浓缩。过滤析出的固体,得到 0.84g 目的化合物 (1)-3 (收率 40%)。所得到的化合物的物性值如下所示。

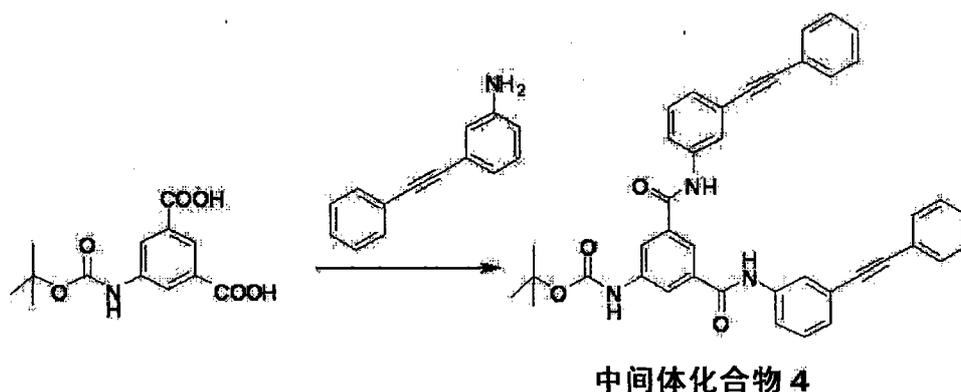
[0421] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : 7.98 (s, 1H)、7.59 (s, 2H)、7.32 (d, 2H)、7.31 (t, 2H)、7.30 (t, 2H)、7.13 (d, 2H)、5.67 (s, 2H)、3.08 (s, 2H)

[0422] MS : M^+ = 381.38

[0423] [实施例 8]

[0424] 根据下式合成中间体化合物 4。

[0425]



[0426] 在中间体化合物 1 的合成中,除了代替 3-乙炔基苯胺 (56.8mmol) 而使用 3-苯基乙炔基苯胺 (56.8mmol) 以外,与中间体化合物 1 合成同样实施得到 9.50g 中间体化合物 4 (收率 53%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

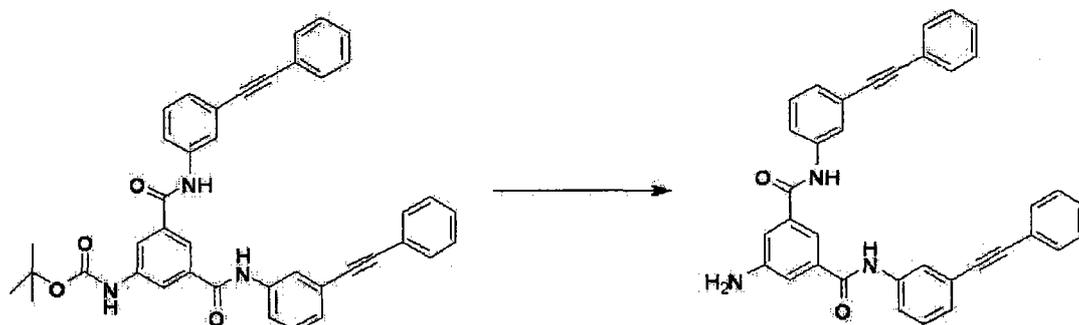
[0427] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 10.40 (s, 2H)、9.86 (s, 1H)、8.38 (s, 2H)、8.24 (s, 1H)、7.85 (s, 2H)、7.59 (d, 4H)、7.57 (d, 2H)、7.41 (t, 4H)、7.39 (t, 2H)、7.28 (t, 2H)、7.20 (d, 2H)、1.49 (s, 9H)

[0428] MS : M^+ = 631.25

[0429] [实施例 9]

[0430] 根据下式合成例示化合物 (1)-20。

[0431]



中间体化合物 4

(1)-20

[0432] (1)-3 合成中,除了代替中间体化合物 3(5.52mmol) 而使用中间体化合物 4(5.52mmol) 以外,与 (1)-3 合成同样实施得到 2.49g(1)-20(收率 85%)。所得到的化合物的物性值如下说所述。

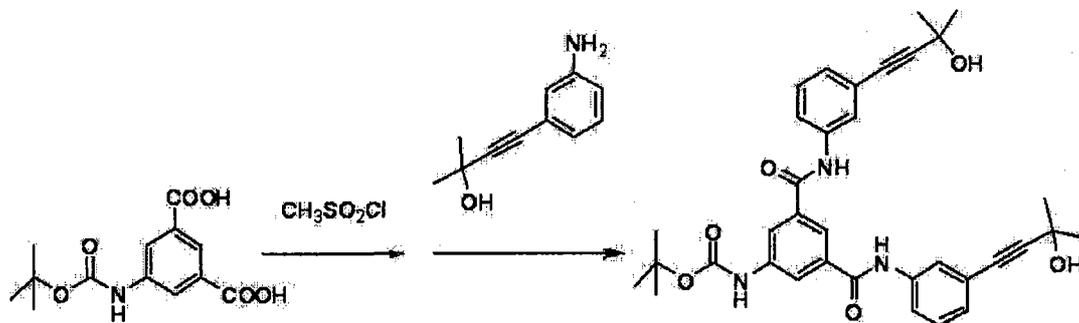
[0433] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.40(s, 2H)、7.86(s, 1H)、7.85(s, 2H)、7.59(d, 4H)、7.57(d, 2H)、7.41(t, 4H)、7.40(s, 2H)、7.39(t, 2H)、7.28(t, 2H)、7.20(d, 2H)、5.85(s, 2H)

[0434] MS : M^+ = 531.19

[0435] [实施例 10]

[0436] 根据下式合成中间体化合物 5。

[0437]



中间体化合物 5

[0438] 在中间体化合物 1 的合成中,除了代替 3-乙炔基苯胺(56.8mmol) 而使用 4-(3-氨基苯基)-2-甲基-3-丁炔-2-醇(56.8mmol) 之外,与中间体化合物 1 同样地实施得到 5.92g 中间体化合物 5(收率 35%)。所得到的化合物的物性值如下所示。

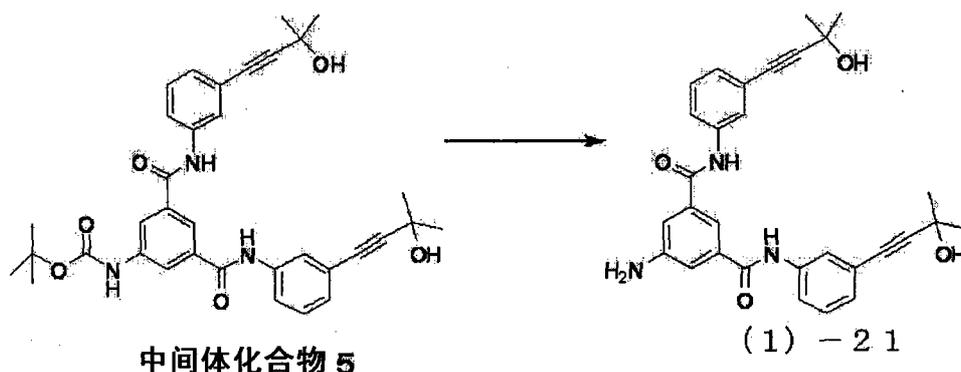
[0439] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.40(s, 2H)、9.86(s, 1H)、8.38(s, 2H)、8.24(s, 1H)、7.81(s, 2H)、7.62(d, 2H)、7.29(t, 2H)、7.16(d, 2H)、5.45(s, 2H)、1.49(s, 9H)、1.47(s, 12H)

[0440] MS : M^+ = 595.27

[0441] [实施例 11]

[0442] 根据下式合成 (1)-21。

[0443]



[0444] 在 (1)-3 合成中,除了代替中间体化合物 3(5.52mmol) 而使用中间体化合物 5(5.52mmol) 以外,与 (1)-3 合成同样地实施得到 1.64g(1)-20(收率 60%)。所得到的化合物的物性值如下所示。

[0445] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.40(s, 2H)、7.86(s, 1H)、7.81(s, 2H)、7.62(d, 2H)、7.29(t, 2H)、7.16(d, 2H)、5.85(s, 2H)、5.45(s, 2H)、1.47(s, 12H)

[0446] MS : M^+ = 495.22

[0447] [实施例 12]

[0448] (1)-1 的连续合成

[0449] 在 1000ml 三口烧杯中,在氮气流下加入 5-(叔丁基羧基)氨基异邻苯二甲酸 18.5g(65.7mmol)、N-甲基-2-吡咯烷酮 200g、三乙基胺 13.4g(131.4mmol) 并进行搅拌。再向该反应液中在冰冷却下加入甲烷磺酰氯 15g(131.4mmol),在冰冷却中搅拌 30 分钟。向该反应液中滴加在 N-甲基-2-吡咯烷酮 30ml 中混合了 3-乙炔基苯胺 15.4g(131.4mmol) 和三乙基胺 13.4g(131.4mmol) 的溶液。用 HPLC 确认原料消失后,加入甲苯 300ml 和水 200ml 进行分液。在所得到的甲苯层中加入甲磺酸 22.1g(230mmol) 并在室温下进行搅拌。用 HPLC 确认原料消失后,用碳酸氢钠水溶液中和,用蒸馏水进行洗涤。将所得到的有机层用蒸发仪进行浓缩,得到 8.47g(1)-1(收率 34%)。所得到的化合物的物性值与实施例 3 中得到的化合物相同。

[0450] [实施例 13] (1-6 的合成)

[0451] 在实施例 1 ~ 3 中,除了代替 5-(叔丁基羧基)氨基异邻苯二甲酸而使用 2-(叔丁基羧基)氨基对苯二甲酸 26.9mmol 以外,与实施例 1 ~ 3 同样地合成 1-6。所得到的化合物的物性值如下所示。

[0452] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 10.25(s, 2H)、7.88(s, 1H)、7.81(s, 2H)、7.62(d, 2H)、7.54(d, 1H)、7.33(s, 1H)、7.29(t, 2H)、7.14(d, 2H)、5.85(s, 2H)、4.08(s, 2H)

[0453] MS : M^+ = 379.13

[0454] [实施例 14] (1-14 的合成)

[0455] 向 200ml 三口烧瓶投入 N-t-丁氧基羰基-3,5-二氟苯 10mmol、碳酸钾 20mmol 和 NMP100ml,并进行搅拌使其溶解。向该溶液中加入 4-乙炔基苯酚 20mmol,加热至 150℃ 使之反应 10 小时。

[0456] 冷却至室温后,加入蒸馏水 20ml,加入浓盐酸水溶液 30ml,在室温下搅拌数小时。确认原料消失后,在反应液中加入碳酸氢钠水溶液,再加入乙酸乙酯进行分液,并用蒸馏水进行洗涤。用无水硫酸镁干燥所得到的乙酸乙酯层,用旋转蒸发仪进行浓缩。过滤析出的

固体,以收率 25%得到目的化合物 (1)-14。所得到的化合物的物性值如下所示。

[0457] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 7.38 (d, 4H)、6.89 (d, 4H)、6.01 (s, 1H)、5.85 (s, 2H)、5.84 (s, 2H)、3.06 (s, 2H)

[0458] MS : M^+ = 325.11

[0459] [实施例 15] (1-57 的合成)

[0460] 在实施例 1 ~ 3 中,除了代替 3-乙炔基苯胺而使用 2-庚炔-1-醇 56.8mmol 以外,与实施例 1 ~ 3 同样地实施合成 1-57。所得到的化合物的物性值如下所示。

[0461] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 7.64 (s, 1H)、7.38 (s, 2H)、5.85 (s, 2H)、4.94 (s, 4H)、1.98 (t, 4H)、1.46 (q, 4H)、1.33 (q, 4H)、0.96 (t, 6H)

[0462] MS : M^+ = 313.13

[0463] [实施例 16] (1-94 的合成)

[0464] 实施例 1 ~ 3 中,除了代替 5-(叔丁基羧基)氨基异邻苯二甲酸而使用 2-(叔丁基羧基)氨基对苯二甲酸 26.9mmol、代替 3-乙炔基苯胺而使用 2,2,8,8-四甲基-3,6-壬二炔-5-醇 56.8mmol 以外,与实施例 1 ~ 3 同样地实施合成 1-94。所得到的化合物的物性值如下所示。

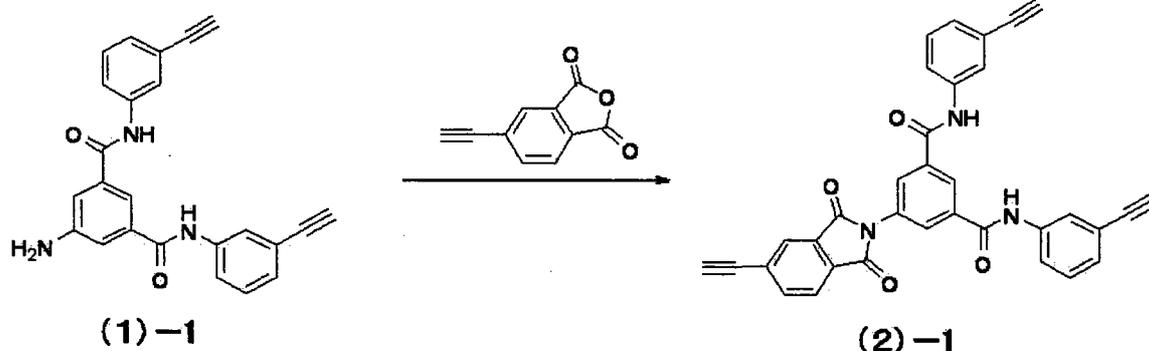
[0465] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 7.71 (d, 1H)、7.28 (s, 1H)、7.19 (d, 1H)、6.05 (s, 2H)、5.85 (s, 2H)、1.28 (s, 12H)

[0466] MS : M^+ = 529.32

[0467] [实施例 17]

[0468] 根据下式合成例示化合物 (2)-1。

[0469]



[0470] 向 100mL 四口烧杯中投入实施例 2 的方法合成的 (1)-14.5g (11.9mmol) 和 NMP 20g,在氮气流下使其溶解。分批投入 4-乙炔基邻苯二甲酸酐 2.05g (11.9mmol),在室温下使之反应 4 小时,合成酰胺酸溶液。接着,滴加吡啶 0.95g (1.19mmol)、乙酸酐 3.66g (35.8mmol)。在室温下搅拌 5 小时,过滤析出的结晶,进行干燥得到 4.44g (2)-1 (收率 70%)。所得到的化合物的物性值如下所述。

[0471] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : 10.25 (s, 1H)、8.29 (s, 2H)、8.27 (s, 1H)、8.10 (d, 2H)、8.07 (s, 2H)、7.85 (d, 2H)、7.81 (s, 1H)、7.62 (d, 1H)、7.29 (t, 1H)、7.14 (d, 1H)、4.08 (s, 1H)、3.08 (s, 2H)

[0472] MS : M^+ = 533.53

[0473] [实施例 18] 含有 (1)-1 的聚酰亚胺组合物的制备

[0474] 在经惰性气体取代了的 200mL 三口烧瓶中加入 0.023mol 双(4-氨基苯基)醚、0.004mol 化合物(1)-1、110mL N-甲基-2-吡咯烷酮使之溶解。在室温下一边搅拌该反应液一边将 4,4'-(2,2-六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐 0.025mol 以固体的形式直接加入,在室温下搅拌 2 小时。然后加入乙酸酐 0.05mol、吡啶 0.005mol,在室温下搅拌 1 小时,然后加热至 60°C,搅拌 3 小时,得到聚酰亚胺的溶液。

[0475] 将所得到的溶液滴入乙腈 300mL 中,将生成的沉淀物过滤、干燥,由此得到在两个末端具有(1)-1 的聚酰亚胺的粉末。使该粉末 10g 溶解至 50mL 的 N-甲基-2-吡咯烷酮中,得到在两个末端具有(1)-1 的聚酰亚胺的溶液。

[0476] 使用刮刀将该溶液在石英玻璃板上涂布并进行干燥,在 300°C 下进行热固化处理后,对于该石英玻璃板上得到的聚酰亚胺的膜,进行抗拉弹性模量、玻璃转移点的测定。抗拉弹性模量的测定使用东洋精机制的抗拉强度试验机、ストログラフ V1-C。用美国材料试验协会 (ASTM) D882 项的方法测定 23°C 下的力学特性。将该结果示于表 2。

[0477] [实施例 19] 含有(1)-2 的聚酰亚胺组合物的制备

[0478] 在实施例 18 中,除了代替(1)-1 而使用(1)-2 以外,与实施例 18 同样地进行操作,得到在末端具有(1)-2 的聚酰亚胺膜。对于抗拉强度和弹性模量,进行与实施例 18 同样的测定。结果如表 2 所示。

[0479] [实施例 20] 含有(1)-14 的聚酰亚胺组合物的制备

[0480] 在实施例 18 中,除了代替(1)-1 而使用(1)-14 以外,进行与实施例 18 同样的操作,得到在末端具有(1)-14 的聚酰亚胺膜。对于抗拉强度和弹性模量,进行与实施例 18 同样的测定。将结果示于表 2。

[0481] [实施例 21] 含有(1)-1 的聚酰亚胺组合物的制备

[0482] 在实施例 18 中,除了代替双(4-氨基苯基)醚而使用双(3-氨基苯基)醚以外,进行与实施例 18 同样的操作,得到在末端具有(1)-1 的聚酰亚胺的膜。对于抗拉强度和弹性模量,进行与实施例 18 同样的测定。将结果示于表 2。

[0483] [实施例 22] 含有(1)-1 的聚氨酯组合物的制备

[0484] 在经惰性气体充分取代了的 300ml 三口烧杯中,加入 0.023mol 的 3,4'-二氨基二苯基醚、0.004mol (1)-1。将 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (0.023mol) 溶解入 NMP30ml,边混合溶液边滴入烧杯中。在 130°C 下使之反应 3 小时后,得到溶液,通过将其滴落入水中使生成聚合物沉淀并进行干燥,得到末端具有(1)-1 的聚氨酯的粉末。将该粉末 10g 溶解至 50mL 的 N-甲基-2-吡咯烷酮中。使用刮刀将该溶液涂布至石英玻璃板上并进行干燥,在 300°C 下进行热固化处理。对于所得到的聚酰胺的膜的抗拉强度和弹性模量进行与实施例 18 同样的测定。结果如表 2 所示。

[0485] [实施例 23] 含有(1)-1 的聚脲组合物的制备

[0486] 在实施例 22 中,除了代替 3,4'-二氨基二苯基醚而使用 4,4'-二苯酚以外,与实施例 22 同样地得到在末端具有(1)-1 的聚脲的膜。对于该膜的抗拉强度和弹性模量,与实施例 18 同样地进行测定。结果如表 2 所示。

[0487] [实施例 24] 含有(1)-1 的聚酰胺组合物的制备

[0488] 在实施例 18 中,除了代替 4,4'-(2,2-六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐 0.025mol 而使用 2,6-萘二羧酸二氯化物 0.025mol 以外,与实施例 18 同样地得到含有

(1)-1 的聚酰胺膜。关于抗拉强度和弹性模量,进行与实施例 18 同样的测定。将结果如表 2 所示。

[0489] [比较例 1] 含有 3-乙炔基苯胺的聚酰亚胺组合物的制备

[0490] 在实施例 18 中,除了代替 (1)-1 而使用 3-乙炔基苯胺以外,进行与实施例 18 同样的操作,得到在末端具有 3-乙炔基苯胺的聚酰亚胺的溶液。关于抗拉弹性模量、玻璃转移点,进行与实施例 18 同样的测定。关于抗拉强度和弹性模量,进行与实施例 18 同样的测定。将结果示于表 2。

[0491] [比较例 2] 在末端不具有乙炔基的聚酰亚胺组合物的制备

[0492] 实施例 18 中,除了不使用 (1)-1 以外,进行与实施例 18 同样的操作,得到膜。关于所得到的膜的抗拉强度和弹性模量,结果如表 2 所示。

[0493] [比较例 3] 含有 3-乙炔基苯胺的聚氨酯组合物的制备

[0494] 在实施例 22 中,除了代替 (1)-1 而使用 3-乙炔基苯胺以外,进行与实施例 22 同样的操作,得到膜。关于得到的膜的抗拉强度和弹性模量,将结果示于表 2。

[0495] [比较例 4] 含有 4-乙炔基苯胺的聚氨酯组合物的制备

[0496] 在实施例 23 中,除了代替 (1)-1 而使用 4-乙炔基苯胺以外,与实施例 23 同样的操作,得到膜。关于所得到的膜的抗拉强度和弹性模量,将结果示于表 2。

[0497] [比较例 5] 含有 3-乙炔基苯胺的聚氨酯组合物的制备

[0498] 在实施例 24 中,除了代替 (1)-1 而使用 3-乙炔基苯胺以外,与实施例 24 同样的操作,得到膜。关于所得到的膜的抗拉强度和弹性模量,将结果示于表 2。

[0499] 【表 2】

[0500]

	抗拉强度 [MPa]	弹性模量 [GPa]
实施例 18	139.1	3.9
实施例 19	150.3	4.2
实施例 20	140.2	3.9
实施例 21	137.2	3.7
实施例 22	139.1	1.5
实施例 23	80.5	1.6
实施例 24	108.2	2.9
比较例 1	122.2	3.0
比较例 2	112.5	2.1
比较例 3	132.5	1.3

	抗拉强度 [MPa]	弹性模量 [GPa]
比较例 4	75.1	1.4
比较例 5	99.7	2.4

[0501] 通过表 1 以及表 2 可知,由导入了本发明所得到的炔属化合物的聚合物制作而成的膜与导入了现有已知的炔属化合物的聚合物相比,抗拉强度、弹性模量均优良。

[0502] 产业上的可利用性

[0503] 本发明提供的炔属化合物通过被导入至聚合物中,并实施固化处理,可得到能够提高机械强度、耐热性、耐药品性的可热固化的聚合物或低聚物。

[0504] 记载在本说明书中的刊物、专利申请及技术规格均按照援引各个刊物、专利申请及技术规格的情况作为引用文献分别引入本说明书中时,都以与该引用文献同等范围地引入。

[0505] 本发明的具体方案的记载是根据上述说明的目的而提供的。并不是以所公开的、实施方案对本发明进行限定,也不对本发明进行罗列。不言而喻,本领域技术人员可进行各种修饰和变形。该方案是为了最好地说明本发明的概念或其实际的应用而做出选择的,是为了使本领域的技术人员之外的人员也能够根据所特定的用途而采用各种方案或进行各种变形,而使本领域的其它人员也能够理解本发明而进行的。本发明的范围是由上述权利要求的范围及其等价方式决定的。