

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-517083  
(P2007-517083A)

(43) 公表日 平成19年6月28日(2007.6.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 14/18 (2006.01)	CO8F 14/18	4HO39
CO9D 157/08 (2006.01)	CO9D 157/08	4JO38
CO7D 317/16 (2006.01)	CO7D 317/16	4J100
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 300	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-540824 (P2006-540824)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(86) (22) 出願日	平成16年11月25日 (2004.11.25)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月31日 (2006.5.31)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/017905	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(87) 国際公開番号	W02005/054313	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
(87) 国際公開日	平成17年6月16日 (2005.6.16)	(72) 発明者	岡本 善之 アメリカ合衆国 07024-6705 ニュージャージー州 フォート リー ホ ライズン ロード 3
(31) 優先権主張番号	60/525,865		
(32) 優先日	平成15年12月1日 (2003.12.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-178766 (P2004-178766)		
(32) 優先日	平成16年6月16日 (2004.6.16)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

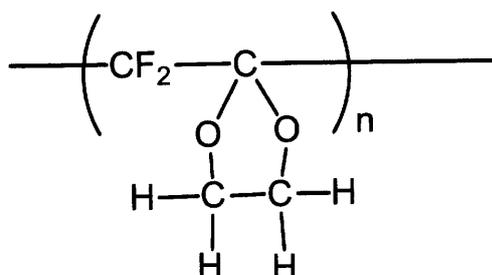
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化ポリマー、フッ素化合物及びポリマーの製造方法

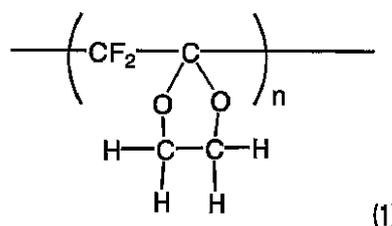
(57) 【要約】

下記式(1)で表される繰り返し単位を含むフッ素化ポリマー、前記フッ素化合物及びフッ素化ポリマーの製造方法、及び前記フッ素化ポリマーを含む光学的/電気的材料又はコーティング材料。

【化1】



式 (1)

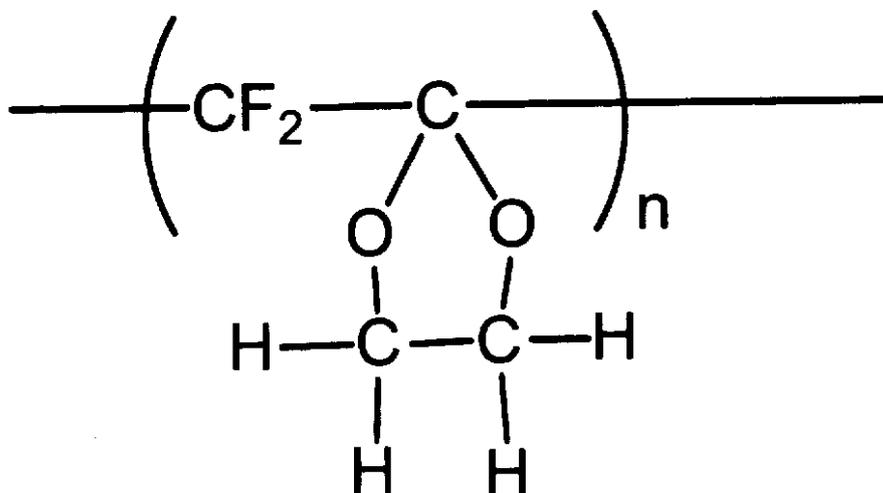


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される繰り返し単位を含むフッ素化ポリマー。

【化 1】



10

式(1)

20

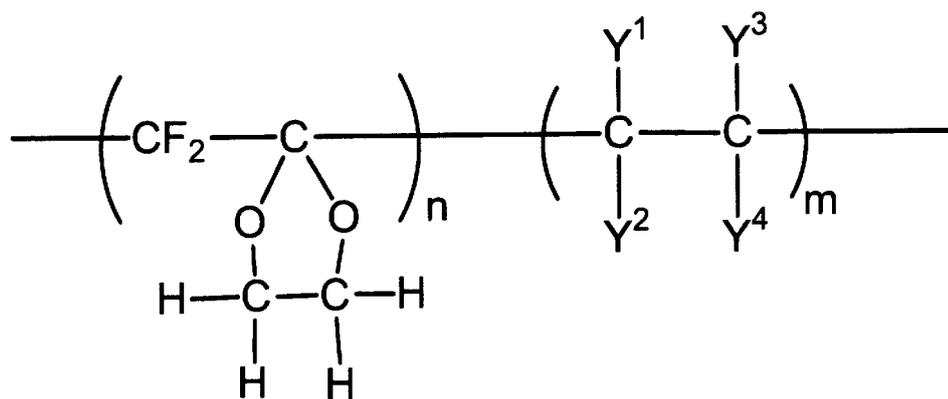
【請求項 2】

前記フッ素化ポリマーがホモポリマーである請求項 1 に記載のフッ素化ポリマー。

【請求項 3】

前記フッ素化ポリマーが下記式(2)で表される請求項 1 に記載のフッ素化ポリマー。

【化 2】



30

式(2)

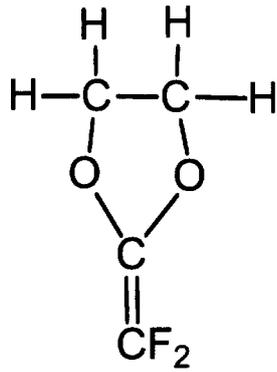
40

[式(2)中、 $Y^1 \sim Y^4$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を表す。]

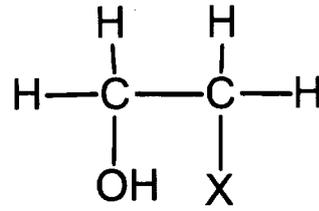
【請求項 4】

2 - クロロ - 2 , 2 - ジフロロエタン - 1 , 1 - ジオールと、下記式(3)で表される化合物の少なくとも 1 種との反応によって製造される、下記式(4)で表されるフッ素化化合物の製造方法。

【化 3】



式 (4)



式 (3)

10

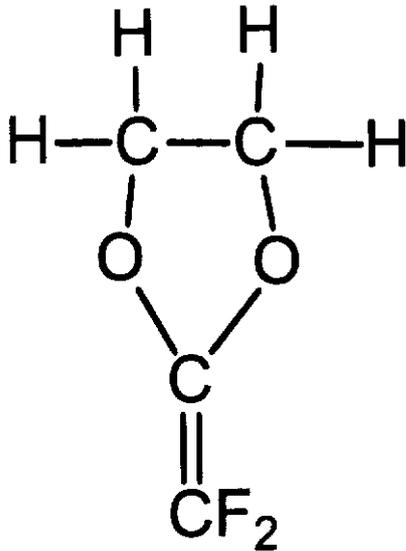
[ 式 (3) 中、X は水酸基、フッ素原子、又は臭素原子を表す。 ]

【請求項 5】

2 - クロロ - 2 , 2 - ジフロロアセトアルデヒドと、エチレンオキシドとの反応によって製造される、下記式 (4) で表されるフッ素化合物の製造方法。

【化 4】

20



式 (4)

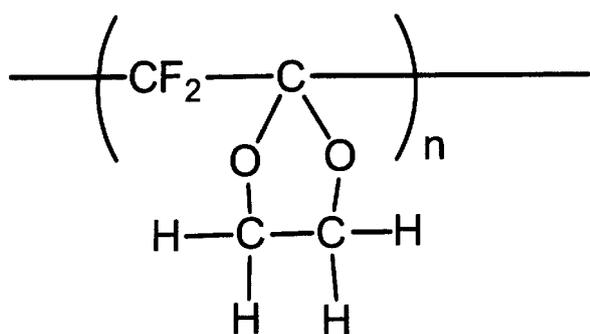
30

【請求項 6】

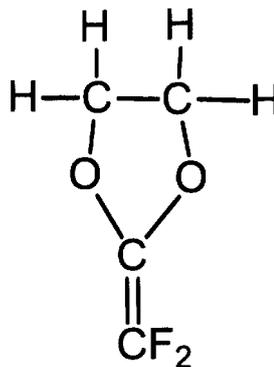
40

請求項 4 に記載の方法によって得られた下記式 (4) で表されるフッ素化合物の重合によって下記式 (1) で表されるポリマーを製造するフッ素化ポリマーの製造方法。

【化 5】



式 (1)



式 (4)

10

【請求項 7】

請求項 5 に記載の方法によって得られた下記式 (4) で表されるフッ素化合物の重合によって下記式 (1) で表されるポリマーを製造するフッ素化ポリマーの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のフッ素化ポリマーを含む光学 / 電気部材又はコーティング材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なフッ素化ポリマー、フッ素化合物及びフッ素化ポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素化ポリマーは、プラスチック光ファイバーやフォトレジスト材料などの光学部材として、あるいは表面改質剤等として使用され、幅広い分野で利用される有用な物質である。しかし、フッ素化ポリマーの合成工程は複雑であり、かつコストが高い。

30

フッ素化ポリマーは、重合性不飽和基を有する含フッ素化合物を重合することにより得られる。フッ素化ポリマーの一例として、1,3-ジオキソラン誘導体等が開示されている(例えば、特許文献 1 ~ 2、及び非特許文献 1 ~ 2 参照)。

【特許文献 1】米国特許第 3,308,107 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 3,450,716 号明細書

【非特許文献 1】Izvestiya A Kademii Nank SSSR, Seriya Khimicheskaya 著, 「VIBRATIONAL SPECTROSCOPY」, 1988年 2 月、p.392-395

【非特許文献 2】Yuminovら 著, 「VIBRATIONAL SPECTROSCOPY」, 1989年 4 月、p938

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0003】

本発明の課題は、新規なフッ素化ポリマー、フッ素化合物及びフッ素化ポリマーの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

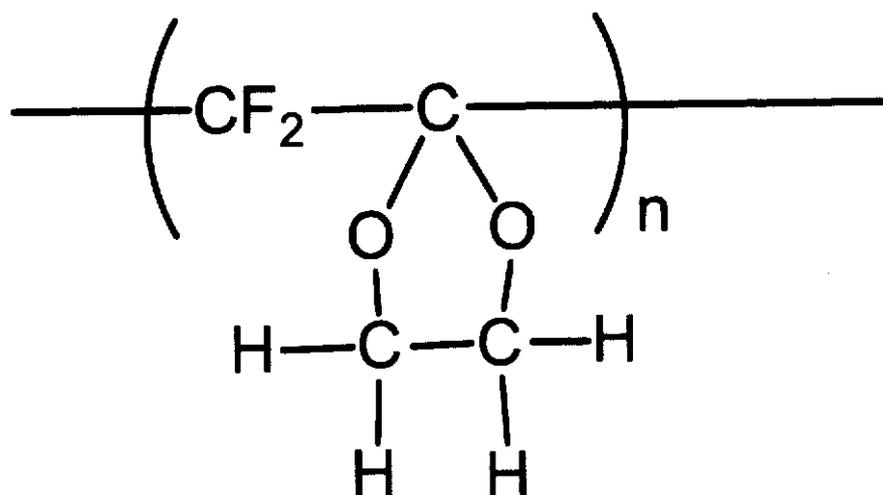
本発明者らは、下記の有用で新規な含フッ素化合物と合成方法を開発した。本発明は以下に示す通りである。

本発明の第 1 の態様は、下記式 (1) で表される繰り返し単位を含むフッ素化ポリマーである。

【0005】

50

【化1】



式(1)

10

【0006】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記フッ素化ポリマーがホモポリマーである。

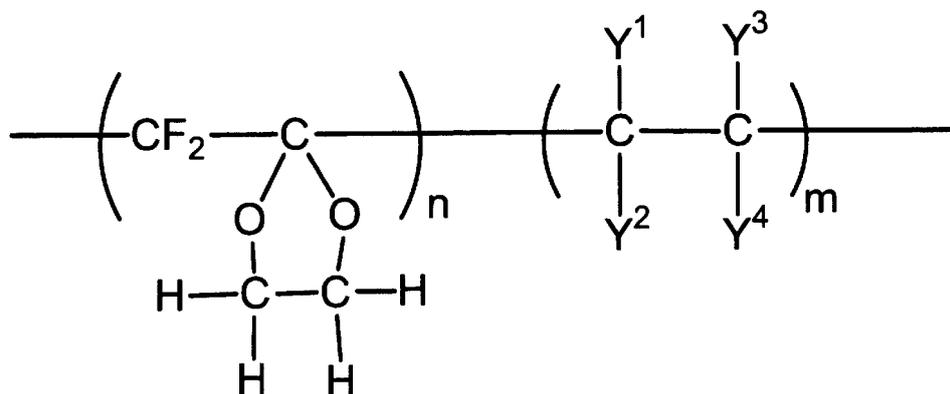
20

【0007】

本発明の第3の態様は、第1の態様において、前記フッ素化ポリマーが下記式(2)で表される。

【0008】

【化2】



式(2)

30

40

【0009】

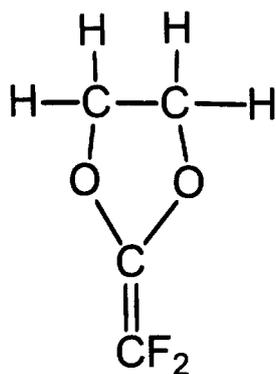
式(2)中、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ は各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を表す。

【0010】

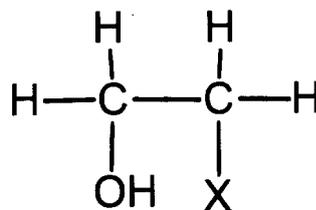
本発明の第4の態様は、2-クロロ-2,2-ジフロロエタン-1,1-ジオールと、下記式(3)で表される化合物の少なくとも1種との反応によって製造される、下記式(4)で表されるフッ素化化合物の製造方法である。

【0011】

【化3】



式(4)



式(3)

10

【0012】

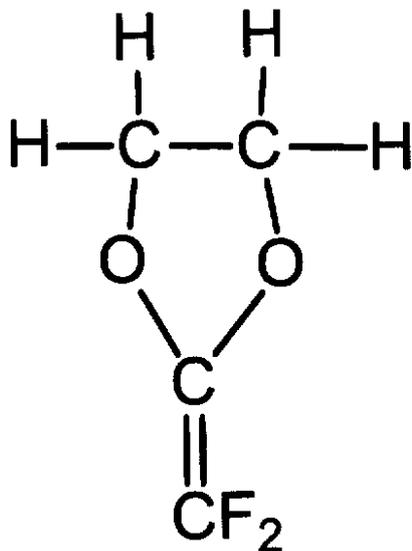
式(3)中、Xは、水酸基、フッ素原子、又は臭素原子を表す。

【0013】

本発明の第5の態様は、2-クロロ-2,2-ジフロロアセトアルデヒドと、エチレンオキサイドとの反応によって製造される、下記式(4)で表されるフッ素化合物の製造方法である。

20

【化4】



式(4)

30

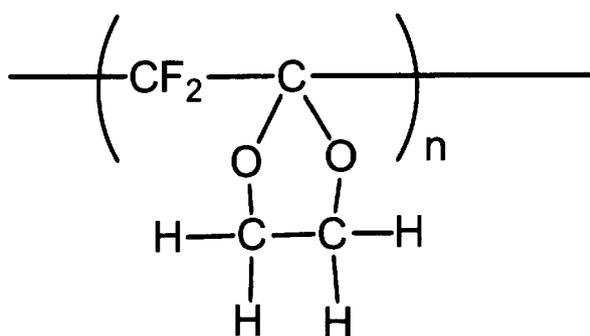
40

【0014】

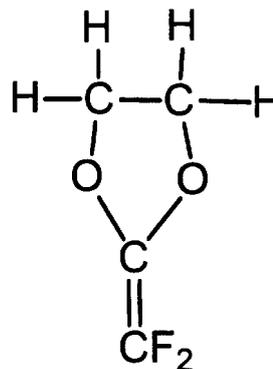
本発明の第6の態様は、第4の態様の方法によって得られた下記式(4)で表されるフッ素化合物の重合によって下記式(1)で表されるポリマーを製造するフッ素化ポリマーの製造方法である。

【0015】

【化 5】



式 (1)



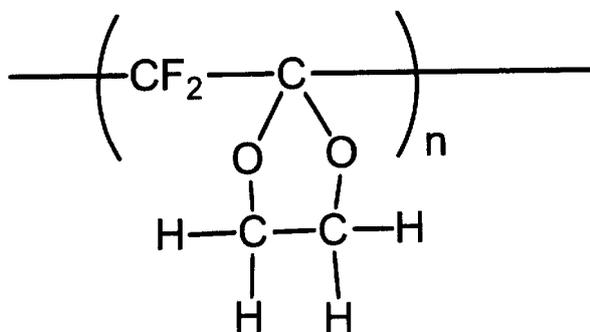
式 (4)

10

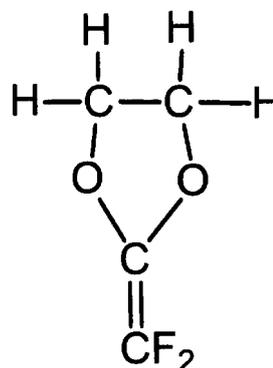
【0016】

本発明の第7の態様は、第5の態様の方法によって得られた下記式(4)で表されるフッ素化合物の重合によって下記式(1)で表されるポリマーを製造するフッ素化ポリマーの製造方法である。

【化 6】



式 (1)



式 (4)

20

30

【0017】

本発明の第8の態様は、第1の態様に記載のフッ素化ポリマーを含む光学/電気部材又はコーティング材料である。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、有用で新規な含フッ素化合物の製造方法、該製造方法により得られる含フッ素化合物、含フッ素化合物の含フッ素ポリマー、及び含フッ素ポリマーを用いた光学材料又は電気材料を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

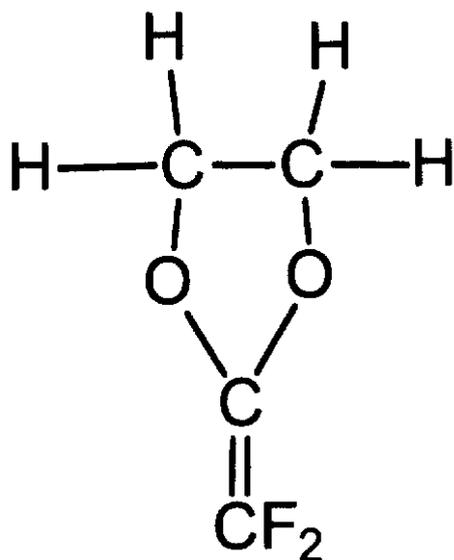
【0019】

## 1. フッ素化化合物の製造方法

本発明のポリマーは、下記式(4)で表される1,3-ジオキソラン誘導体を重合して得られる。

【0020】

【化7】



式(4)

10

20

まず始めに、上記式(4)で表される含フッ素化合物の製造方法について説明する。ここで、本発明では、2つの製造方法を提示する。

【0021】

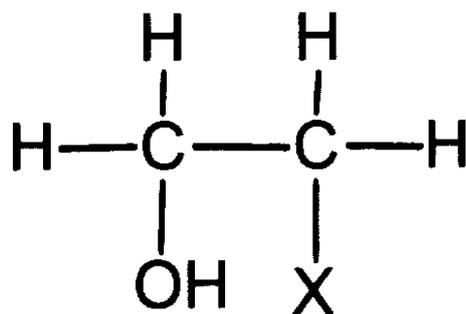
1-1. 第一の製造方法

1,3-ジオキサラン誘導体である上記含フッ素化合物は、2-クロロ-2,2-ジフロロエタン-1,1-ジオールと、下記式(3)で表される化合物とを用いて製造される。

【0022】

30

【化8】



式(3)

40

ここで、Xは、水酸基、塩素原子又は臭素原子を表し、好ましくは、塩素原子である。

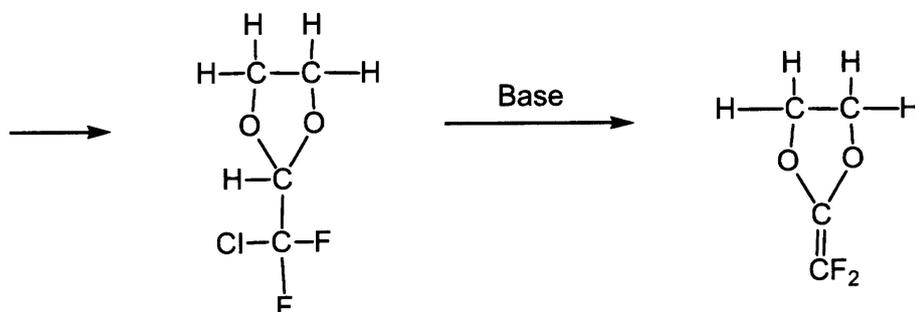
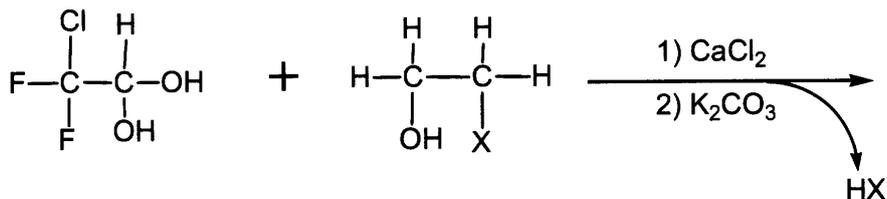
【0023】

これら化合物の反応スキームを以下に例示するが、これに限定されない。

50

【0024】

【化9】



10

【0025】

本発明の第一の製造方法は以下の2つの工程を含み、簡易かつ安価な方法である。

(1) 2-クロロ-2,2-ジフロロエタン-1,1-ジオールと、式(3)で表される化合物の少なくとも1種とから、塩化カルシウムと炭酸カリウムとを用いて、脱水しながら脱ハロゲン化水素を行う工程、と

20

(2) 塩基により、脱ハロゲン化水素を行う工程。

以下、(1)~(2)の2つの工程について、説明する。

【0026】

(1)の工程

2-クロロ-2,2-ジフロロエタン-1,1-ジオールと、式(3)で表される化合物とは、等モルずつで反応させることが好ましい。式(3)で表される化合物は、1種類のみであっても複数種併用してもよい。しかしながら、単一の種類を用いる場合が好ましい。塩化カルシウムや、炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム等を使用することもできる。

30

また、発熱反応のため、冷却しながら反応させることが好ましい。その他、反応条件については特に制限は無く、次の(2)の工程の前に、蒸留等の精製工程を加えることも好ましい。

【0027】

(2)の工程

(1)の工程で得られた化合物から、脱ハロゲン化水素を行う。このハロゲン化水素の脱離反応では、エタノール等のアルコール中で、水酸化カリウムのような強塩基を用いる。塩基としては、t-ブトキシカリウム等を用いることもできる。

【0028】

本発明の製造方法では、上記(1)~(2)の工程以外の工程を加えて、製造することもできる。

40

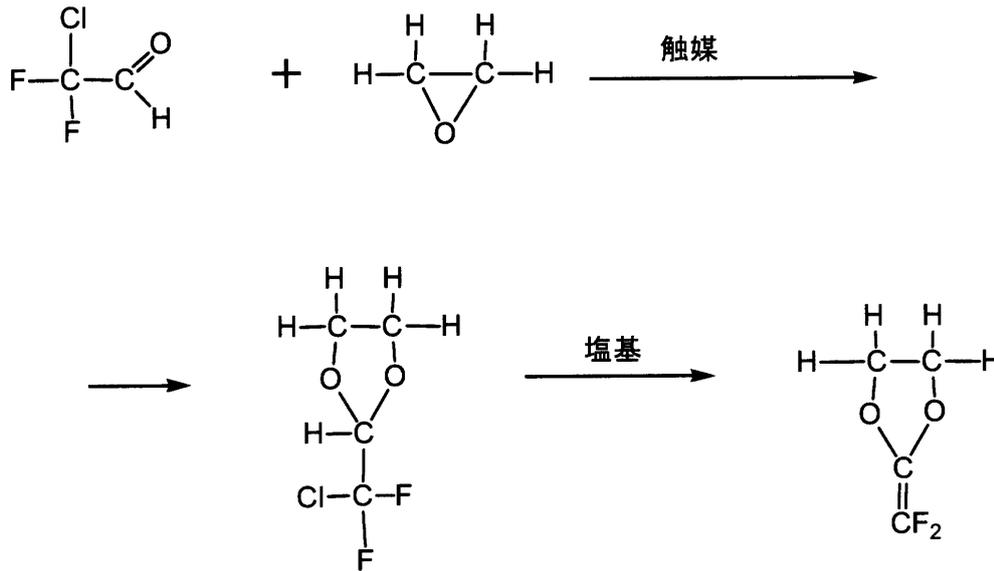
【0029】

1-2. 第二の製造方法

2-クロロ-2,2-ジフロロアセトアルデヒドと、エチレンオキシドとを用いて、上記式(4)で表される1,3-ジオキソラン誘導体含フッ素化合物を製造する。これら化合物の反応スキームを以下に例示するが、これに限定されない。

【0030】

## 【化 1 0】



10

## 【0031】

本発明の第二の製造方法は、以下の2つの工程を含み、簡易かつ安価な方法である。

(1) 2-クロロ-2,2-ジフッロアセトアルデヒドと、エチレンオキシドとの触媒反応を行う工程、と

20

(2) 塩基により、脱ハロゲン化水素を行う工程。

以下、(1)～(2)の2つの工程について、説明する。

## 【0032】

(1)の工程

2-クロロ-2,2-ジフッロアセトアルデヒドとエチレンオキシドとは、等モルずつで反応させることが好ましい。

触媒としては、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 等を用いることができる。また、触媒の使用量は、夫々の化合物1モルに対して、0.001～0.01モル程度である。

また、発熱反応のため、冷却しながら反応させることが好ましい。その他、反応条件については特に制限は無く、次の(2)の工程の前に、蒸留等の精製工程を加えることも好ましい。

30

## 【0033】

(2)の工程

(2)の工程で得られた化合物から、脱ハロゲン化水素を行う。このハロゲン化水素の脱離反応では、エタノール等のアルコール中で、水酸化カリウムのような強塩基を用いる。塩基としては、*t*-ブトキシカリウム等を用いることもできる。

## 【0034】

本発明の製造方法では、上記(1)～(2)の工程以外の工程を加えて、製造することもできる。

40

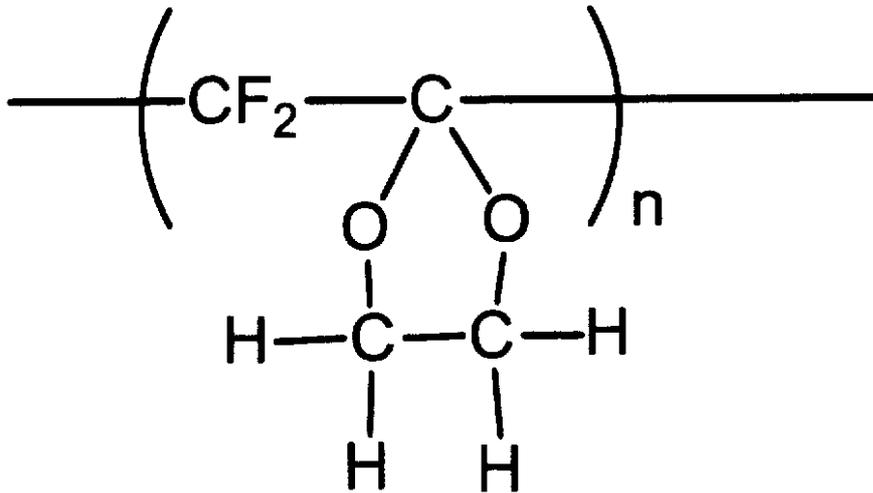
## 【0035】

2. 含フッ素ポリマーの製造方法

前記式(4)で表される1,3-ジオキソラン誘導体は、ラジカル重合開始剤を用いて容易に重合させることができ、下記式(1)を構造に有するポリマーを得ることができる。

## 【0036】

【化 1 1】



式(1)

【0037】

前記式(4)で表される1,3-ジオキソラン誘導体は5員環であり、安定した物質である。一方、6員環の場合には、重合の際に開環しやすくなるため、得られるポリマーは混合物となり、耐熱性などの物理的性質が低下しやすい。

【0038】

下記式(1)を構造に有するポリマーは、常法によってラジカル重合により製造できる。ラジカル触媒としては、通常のものを用いることができる。例えば、過酸化物やAIBN(2,2-アゾビスイソブチロニトリル)等のアゾ系重合開始剤を挙げることができる。

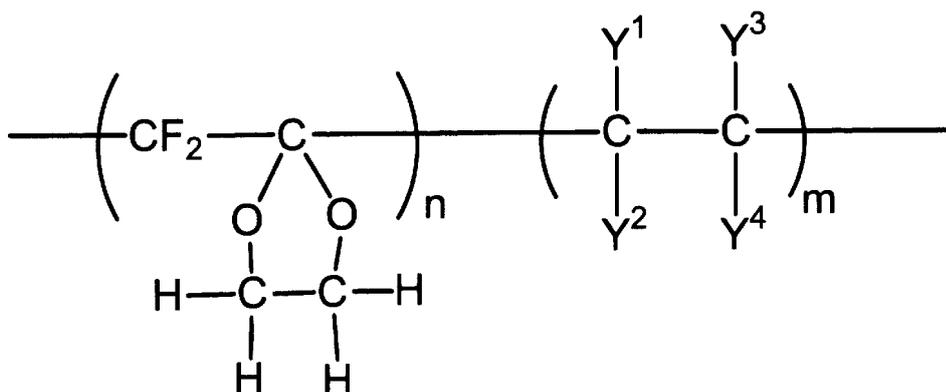
【0039】

上記重合では、前記式(4)で表される1,3-ジオキソラン誘導体のみをモノマー原料として用いた場合には、ホモポリマーが得られる。

一方、前記式(4)で表される1,3-ジオキソラン誘導体以外のモノマーを併用すると、前記式(4)で表される化合物とその他のモノマーとのコポリマーが得られる。その他のモノマーとしては、炭素二重結合を有する化合物であれば特に限定されない。かかるコポリマーとしては、下記式(2)で表されるポリマーを挙げることができる。

【0040】

【化 1 2】



式(2)

10

20

30

40

50

## 【0041】

ここで、 $Y^1 \sim Y^4$ は各々独立に水素原子、フッ素原子又は塩素原子である。好ましくは、 $Y^1 \sim Y^4$ は、各々独立に、フッ素原子又は塩素原子である。

$n$ と $m$ との比率は、好ましくは1 : 9 ~ 5 : 5であり、より好ましくは、2 : 8 ~ 3 : 7である。

## 【0042】

## 3. 含フッ素ポリマー

式(1)を構造に有するポリマーは、アセトン、DMSO、トルエン、THF、クロロホルム、メタノールのような溶媒には溶解しないが、フッ素化溶媒、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)や少量のトリフルオロ酢酸を含むクロロホルムには溶解する。

式(1)を構造に有するポリマーは、融点が高く、ガラス転移温度も高く、熱的に極めて安定な物質である。特に、式(1)を構造に有するホモポリマーの場合、半結晶体であり融点が高く、熱に極めて安定な物質となる。また、式(1)を構造に有するポリマーは、硫酸又は水酸化カリウム熱濃縮水溶液中においても安定である。

## 【0043】

これに対し、前記式(4)で表される化合物のフッ素原子をすべて水素原子に置換した2-メチレン-1,3-ジオキサランをラジカル重合した場合、得られるポリマーは、部分的に開環したものであることが報告されている(W. J. Bailey, Z. N. and S. Wu; J. Poly Sci, Polymer Chem Ed. 20 3021(1982))。

## 【0044】

6員環である2-ジフルオロメチレン-1,3-ジオキサランをラジカル重合した場合にも、重合の際に開環しやすくなるため、得られるポリマーはビニル付加重合ポリマーと開環ポリマーとの共重合体及び/又は混合物となり、耐酸、耐アルカリ、耐熱性などの物理的性質が低下しやすい。一方、前記式(4)で表される化合物は、ラジカル開始剤を用いてラジカル重合反応をおこなっても、得られるポリマーはビニル付加重合体のみが得られ、開環ポリマーは検出され難い。得られるポリマーが混合物でないことは、融点やガラス転移温度等をより高める効果がある。このように式(1)を構造に有するポリマーは化学的にも熱的にも安定である。すなわち、本発明の式(1)を構造に有するポリマーは結晶性が高く、耐熱性、耐光性にも優れることから、特殊ペイント等に好適に用いることができる。

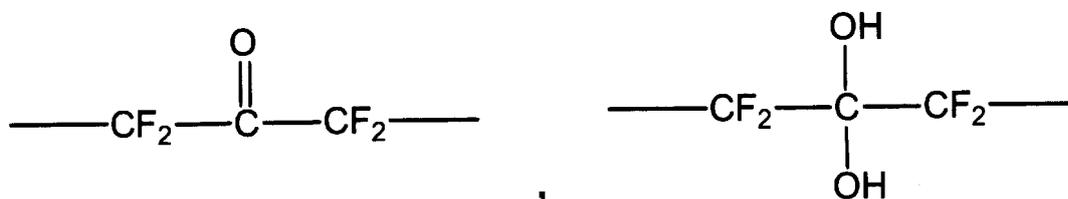
## 【0045】

また、前記式(2)で表されるコポリマーも、フッ素化溶媒、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)や少量のトリフルオロ酢酸を含むクロロホルムに溶解する。

上記ホモポリマー及びコポリマーに比較して、含フッ素ポリマーであるテトラフルオロエチレンの共重合体は、溶媒に難溶である。すなわち、本発明の式(2)で表されるコポリマーは、該溶解性によって金属やガラス表面との接着性が向上し、新しい薄膜コーティング材、絶縁素材として応用できる。

さらに、このホモポリマーやコポリマーのフィルム表面を希硝酸や過マンガン酸カリウム等で酸化することにより、表面に下記官能基を有することができる。

## 【化13】



このような官能基を備えることで、表面の接着性をより大きく改善することができる。

## 【0046】

10

20

30

40

50

本発明のホモポリマーやコポリマーは、フィルムを形成するのに利用することができ、すなわち、材料、ガラスやその他のものをコーティングするための溶液を準備することができる。形成した薄膜は、化学的、熱的に、同様に、光に関しても非常に安定である。それゆえ、特に保護塗布材料として有益である。

【0047】

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】

【0048】

[実施例1]

10

(クロロジフルオロアセトアルデヒドの合成)

クロロジフルオロアセトアルデヒドは、クロロジフルオロ酢酸メチルエステルを水素化アルミニウムリチウムで還元して得た。

100 mlの無水エーテルに100 g (0.69モル)のクロロジフルオロ酢酸メチルエステルを加え、攪拌機、漏斗、及び還流冷却器を備える1 Lの三口フラスコ装置に入れた。フラスコはドライアイス/アセトン浴中で冷却された。

別の操作において、150 mlのエーテル溶液に7 g (0.18モル)の水素化アルミニウムリチウムを加えた。生成したスラリーを2時間攪拌した。攪拌後、水素化アルミニウムリチウムのエーテル溶液は、別に準備したクロロジフルオロ酢酸メチルエステルに3時間かけて滴下した。水素化アルミニウムリチウムを加えた後、78 に保った反応混合物に95質量%エタノール液を20 ml加えた。その後、混合物は、そのまま室温に戻した。アルミニウム化合物を溶解させるため、得られた反応混合物を、粉碎した氷と50 mlの濃塩酸とが入った2 Lのビーカーに注ぎ入れた。混合物は2相に分離し、水相はエーテルで抽出した。エーテル部分は、乾燥せずに95 ~ 100 で蒸留した。得られた蒸留物の殆どが、クロロジフルオロアセトアルデヒドの水和物 ( $\text{CClF}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ ) であった。収率は75%であった。

20

【0049】

(2-クロロジフルオロメチル-1,3-ジオキソランの合成)

冷却器を備える1 Lのフラスコに、157 g (1.4モル以下)の  $\text{CClF}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ 、197 g (1.5モル)の2-プロモエタノール、及び20 gの塩化カルシウムが加えられた。フラスコは7時間90 に加熱され、その後室温に冷却された。上相は5 Lのフラスコに移され、2 Lのアセトンと386 g (2.8モル)の炭酸カリウムをフラスコに添加した。反応を50 で3日間保ったところ、固形物が析出した。溶媒は蒸留によって除去した。その生成物は、蒸留によって精製した。収率は88% (195 g)で、沸点は62 / 30 mmHgであった。

30

$^1\text{H NMR}$ では、5.24 ppm (t, 1H,  $\text{CH}$ )、3.94 - 4.3 ppm (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ) であった。

$^{19}\text{F NMR}$  (ppm)では、-70.56 ppm (2F,  $\text{CF}_2$ ) であった。

【0050】

(2-ジフルオロメチレン-1,3-ジオキソランの合成)

40

氷浴中に置いたフラスコに、50 g (0.31モル)の2-クロロジフルオロメチル-1,3-ジオキソランと800 mlのTHFを加えた。37 g (0.33モル)のt-ブトキシカリウムを更にフラスコに滴下した。 $^{19}\text{F NMR}$ 測定によって反応をモニタリングした。2-クロロジフルオロメチレン-1,3-ジオキソランに帰因する70.56 ppmでの信号が減少し、 $>\text{C}=\text{CF}_2$ に帰因する136.75 ppmの信号が時間とともに増加した。塩酸の除去が85%を超えた後で、モノマーはTHFを用いて減圧下でコールドトラップ (78 )に集められた。

生成物である2-ジフルオロメチレン-1,3-ジオキソランは、加熱により迅速に重合するため、0 において真空下でTHFを除去して溶液を濃縮した。モノマーのTHF溶液は、濃度0.4 Mで、モノマーを22.7 g含有した。収率は60%だった。このT

50

H F 溶液をラジカル重合に用いた。

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) ( p p m ) : 4 . 3 6 ( s , 4 H )

$^{19}\text{F NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) ( p p m ) : 1 3 6 0 . 4 ( s ,  $\text{CF}_2$  )

【 0 0 5 1 】

( 2 ジフルオロメチレン 1 , 3 ジオキソランのポリマー化 )

実施例 1 で得られたモノマー ( 2 クロロジフルオロメチレン 1 , 3 ジオキソラン ) 4 0 m m o l に 1 0 0 m l の T H F を加えた溶液と 6 5 m g の A I B N ( 0 . 4 m m o l ) とをガラス管に入れ、脱気した。それから、3 サイクルの冷却真空機でアルゴンを補充し、ガラス管を封止し、そして1日間60 で加熱した。重合中、ポリマーを凝集させた。凝集物をメタノール中に添加し、ヘキサフルオロイソプロパノール溶液から沈殿させて、精製した。2 クロロジフルオロメチル 1 , 3 ジオキソランポリマーの収率は80%で、3 . 9 g 得られた。

10

【 0 0 5 2 】

[ 実施例 2 ]

( 2 クロロジフルオロメチル 1 , 3 ジオキソランの合成 )

冷却器を備える1Lのフラスコに、114 . 5 g ( 1 . 1 1 モル ) の 2 クロロ - 2 , 2 - ジフルオロアセトアルデヒド、44 g ( 1 モル ) のエチレンオキサイド、及び1 . 3 g ( 0 . 0 1 モル ) の  $\text{NiCl}_2$  が加えられた。フラスコは7時間90 に加熱され、その後室温に冷却された。上相は5Lのフラスコに移され、2Lのアセトンと386 g ( 2 . 8 モル ) の炭酸カリウムを添加した。反応を50 で3日間保ったところ、固形物が析出した。溶媒は蒸留によって除去した。その生成物は、蒸留によって精製した。収率は88% ( 129 . 4 g ) で、沸点は62 / 30 m m H g であった。

20

$^1\text{H NMR}$  では、5 . 2 4 p p m ( t , 1 H ,  $\text{CH}$  ) , 3 . 9 4 - 4 . 3 p p m ( m , 4 H ,  $\text{OCH}_2$  ) であった。

$^{19}\text{F NMR}$  ( p p m ) では、- 7 0 . 5 6 p p m ( 2 F ,  $\text{CF}_2$  ) であった。

【 0 0 5 3 】

( 2 ジフルオロメチレン 1 , 3 ジオキソランの合成 )

2 クロロジフルオロメチル 1 , 3 ジオキソランは、上記得られた2 クロロジフルオロメチル 1 , 3 ジオキソランを用いて、実施例 1 と同様の方法で得た。

【 0 0 5 4 】

( 2 ジフルオロメチレン 1 , 3 ジオキソランのポリマー化 )

2 ジフルオロメチレン 1 , 3 ジオキソランは、実施例 1 と同様の方法で重合することができた。

30

【 0 0 5 5 】

[ 実施例 3 ]

( 2 ジフルオロメチレン 1 , 3 ジオキソランとテトラフルオロエチレンとのコポリマー )

2 ジフルオロメチレン 1 , 3 ジオキソランを6g含有する1, 1, 2 - トリクロロトリフルオロエチレンの200ml溶液と、0 . 0 2 g のパーフロロプロピオニルパーオキシドを、重合のための1Lのオートクレーブに液体窒素温度下で入れた。このオートクレーブは、攪拌器と反応物を出し入れする開口部とを有している。溶液を減圧下で脱気し、オートクレーブがアルゴンで充填された後、16gのテトラフルオロエチレンを液体窒素温度下で導入した。反応器は徐々に室温に戻され、それから40 ~ 45 で10時間加熱された。未反応モノマーと溶液が、減圧下、78 で捕集され除去された。溶液と未反応モノマーとを蒸留した後、更に、固体生成物は5時間100 の温度で、真空下で熱せられた。22gの固体生成物が分離された。TGAは450 で2%の重量損失を示した。 $^{19}\text{F NMR}$  分析では、ジオキソランとテトラフルオロエチレンの構成比率は、0 . 5 : 2 . 0 を示し、生成物はヘキサフルオロベンゼンのようなフッ素溶媒に溶解した。

40

【 0 0 5 6 】

[ 実施例 4 ]

50

(2 ジフルオロメチレン 1, 3 ジオキソランとテトラフルオロエチレンとのコポリマー)

2 ジフルオロメチレン 1, 3 ジオキソランを 3 g 含有する 1, 1, 2 - トリクロロトリフルオロエチレンの 150 ml 溶液と、0.02 g のパーフロロ - t - プチルパーオキサイドを、重合のために、1 L のオートクレーブに液体窒素温度で入れた。減圧下で溶液が脱気し、オートクレーブをアルゴンで充填した後、液体窒素温度で、32 g のテトラフルオロエチレンを導入した。反応は実施例 3 に記載のように行った。29 g の固体生成物が得られ、コポリマーにおけるジオキソランとテトラフルオロエチレンの構成比率は、0.5 : 1.0 であることが分かった。

【0057】

10

[実施例 5]

(2 ジフルオロメチレン 1, 3 ジオキソランポリマーの特性)

得られたポリマーは、アセトン、DMSO、トルエン、THF、クロロホルム、メタノールのような溶媒には溶解しなかったが、フッ素化溶媒、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) やトリフルオロ酢酸 (TFA) には溶解した。

ポリマーの固有粘度 ( ) は、クロロホルムとトリフルオロ酢酸の混合溶液 (容積比 9 / 1) 中、25 °C で、0.38 dL / g であった。得られたポリマーの  $^1\text{H NMR}$  と  $^{19}\text{F NMR}$  スペクトルを Bruker AC 300 分光計で測定した。溶媒としては、クロロホルムとトリフルオロ酢酸の混合溶液 (容積比 9 / 1) を用いた。内部標準として、 $^1\text{H NMR}$  においては TMS を、 $^{19}\text{F NMR}$  においてはトリクロロフルオロメタンを、それぞれ使用した。その結果を図 1 に示す。

20

$^1\text{H NMR}$  において、フッ化ビニルに帰因するピークは示されていない。112.00 ppm のピークは、主鎖の飽和フッ素化合物 (  $\text{CF}_2$  ) を特定している。 $^1\text{H NMR}$  における唯一のピークが 4.26 ppm にみられ、ジオキソラン環上のプロトンが特定された。IR と NMR 測定では、開環生成物の存在は示されなかった。ビニル付加反応のみが行われたことを示している。

【0058】

図 2 に示すように、ポリマー粉末の X 線回折パターンでは、半結晶体であることが示され、結晶性は約 44% であった。融点は 356 °C であった。これはポリフッ化エチレンの融点 327 °C よりも高いものであった。

30

図 3 に示すように、本発明のポリマーのガラス転移温度は、125 °C であった。熱重量分析では、窒素雰囲気下で高い熱安定性を呈した。図 4 に示すように、窒素雰囲気下 (A) での熱分解は、427 °C から始まり、空気雰囲気下 (B) では、414 °C から分解し始めた。

【0059】

ポリマーの透明薄膜 (厚さ 0.1 mm 以下) は、ガラス又はシリコン基板上に当該ポリマーを含有する HFIP 溶液を塗布することで得られた。Metricron model 2010 プリズムコープラーの上に作製した膜を置き、屈折率を測定した。膜の屈折率は、632.8 nm 波長で 1.4396 であり、1544 nm 波長では 1.4372 であった。

0.5 mm 以下の厚さの膜を、それぞれ 20 質量% 硫酸水溶液と 30 質量% 水酸化ナトリウム水溶液とに、2 日間、60 °C で浸漬した。その後、膜を水洗し、乾かした。IR スペクトルと質量測定と乾燥膜に対して行い、これらの条件においては、膜の性能の低下は見られなかった。

40

このように、得られたポリマーは、熱的、化学的に極めて安定であり、電気部材、光学部材に好適な材料となった。とくに特殊ペイント用途に最適であった。

【0060】

[実施例 6]

実施例 1 で得られたコポリマーはガラスプレートの上に準備された。プレートにコートされたポリマー (ポリマーの厚さ = 0.1 ~ 0.3 mm) は、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$  に 50 ~ 60 °C で 5 時間処理された。フィルムを水洗し 100 °C 真空下で乾燥した後、その表面

50

をIR測定によって観察した。スペクトルは、-OHと-C=O-基が表面に生成していることを示した。フィルムのアルミニウムやガラスに対する粘着性は非常に増大した。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】実施例2で合成されたポリマーの $^1\text{H}$ NMRスペクトルと $^{19}\text{F}$ NMRスペクトルを示す図である。

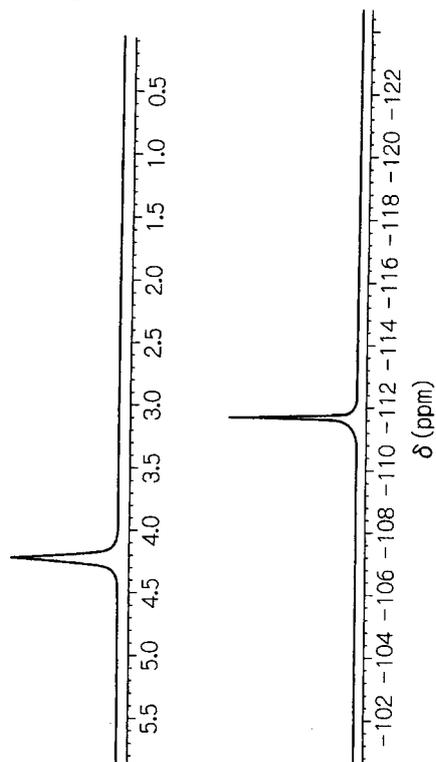
【図2】実施例2で合成されたポリマーのX線回折パターンを示す図である。

【図3】実施例2で合成されたポリマーのガラス転移温度を示す図である。

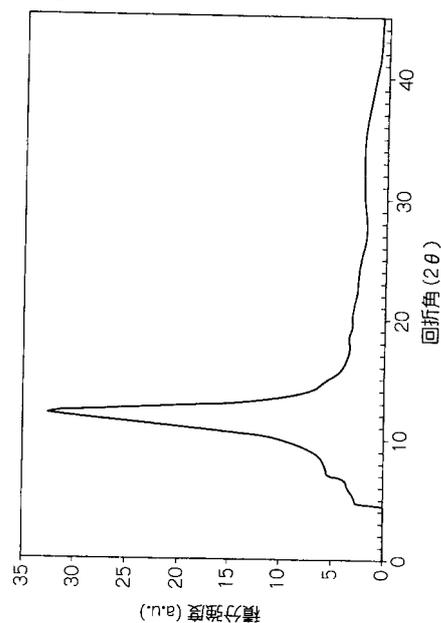
【図4】実施例2で合成されたポリマーの熱分解を示す図である。Aは窒素ガス雰囲気下で、Bは空気雰囲気下である。

10

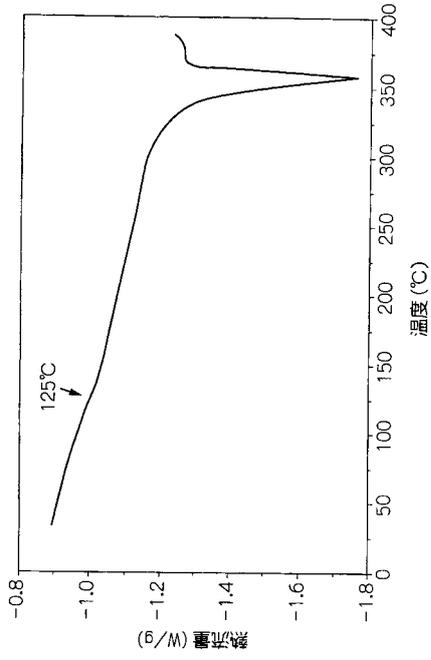
【図1】



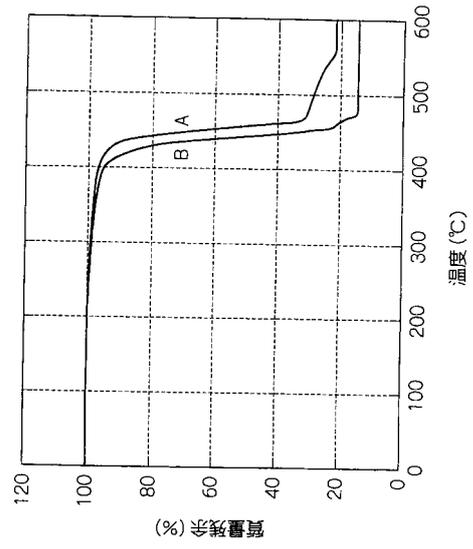
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No FCT/JP2004/017905
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F114/18 C08F214/18 C07D317/16  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 125, 18 April 2003 (2003-04-18), pages 5590-5591, XP002314044 the whole document	1-8
T	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A POLYMER CHEMISTRY, vol. 42, no. 20, 2004, pages 5180-5188, XP002315310 the whole document	1-8
T	MACROMOLECULES, vol. 37, no. 2, 17 December 2003 (2003-12-17), pages 254-255, XP002315311 the whole document	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 January 2005		07/02/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  BaekeImans, D

International Application No. PCT/JP2004/017905

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. claims: 1-3,6-8

A polymer comprising polymerized units derived from  
2-(difluoromethylene)-1,3-dioxolane.  
---

## 2. claim: 4

A method for producing 2-(difluoromethylene)-1,3-dioxolane  
by reaction of 2-chloro-2,2-difluoroethane-1,1-diol with a  
compound represented by formula (3).  
---

## 3. claim: 5

A method for producing 2-(difluoromethylene)-1,3-dioxolane  
by reaction of 2-chloro-2,2-difluoroacetaldehyde and  
ethyleneoxide.  
---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/017905**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

---

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

## 特許法第30条第1項適用申請有り

(72) 発明者 小池 康博

日本国神奈川県横浜市青葉区あざみ野南3-12-22

(72) 発明者 ウェイホン リュウ

アメリカ合衆国 10522 ニューヨーク州 ドブス フェリー セダーストリート 52、2階

(72) 発明者 イジョン グオ

アメリカ合衆国 11232 ニューヨーク州 ブルックリン フォーティサード ストリート 742

Fターム(参考) 4H039 CA42 CF30 CF90

4J038 CD011 CD091 CD101 CD111 CD121 NA14 PB09

4J100 AA02Q AC02Q AC22Q AC26Q AU28P BB07P CA01 CA03 DA22 DA25

DA39 FA03 FA19 FA28 JA01 JA32 JA43