

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4741508号  
(P4741508)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.

CO8F 14/18 (2006.01)

F I

CO8F 14/18

請求項の数 6 (全 16 頁)

|               |                               |           |                                   |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2006-540824 (P2006-540824)  | (73) 特許権者 | 503360115                         |
| (86) (22) 出願日 | 平成16年11月25日 (2004.11.25)      |           | 独立行政法人科学技術振興機構                    |
| (65) 公表番号     | 特表2007-517083 (P2007-517083A) |           | 埼玉県川口市本町四丁目1番8号                   |
| (43) 公表日      | 平成19年6月28日 (2007.6.28)        | (74) 代理人  | 100079049                         |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2004/017905             |           | 弁理士 中島 淳                          |
| (87) 国際公開番号   | W02005/054313                 | (74) 代理人  | 100084995                         |
| (87) 国際公開日    | 平成17年6月16日 (2005.6.16)        |           | 弁理士 加藤 和詳                         |
| 審査請求日         | 平成19年5月18日 (2007.5.18)        | (74) 代理人  | 100085279                         |
| (31) 優先権主張番号  | 60/525,865                    |           | 弁理士 西元 勝一                         |
| (32) 優先日      | 平成15年12月1日 (2003.12.1)        | (74) 代理人  | 100099025                         |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           | 弁理士 福田 浩志                         |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2004-178766 (P2004-178766)  | (72) 発明者  | 岡本 善之                             |
| (32) 優先日      | 平成16年6月16日 (2004.6.16)        |           | アメリカ合衆国 07024-6705                |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                      |           | ニュージャージー州 フォート リー ホ<br>ライズン ロード 3 |

最終頁に続く

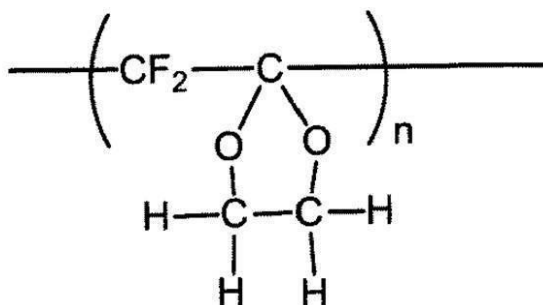
(54) 【発明の名称】 フッ素化ポリマー、光学部材、電気部材及びコーティング材料

(57) 【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】



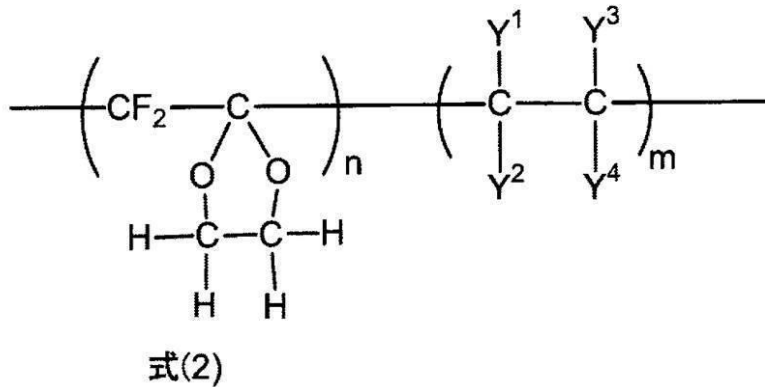
式 (1)

【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】



10

[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】

請求項1に記載のフッ素化ポリマーを含む光学部材。

【請求項5】

請求項1に記載のフッ素化ポリマーを含む電気部材。

20

【請求項6】

請求項1に記載のフッ素化ポリマーを含むコーティング材料。

【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、光学部材、電気部材及びコーティング材料に関する。

【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

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、新規なフッ素化ポリマー、光学部材、電気部材及びコーティング材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

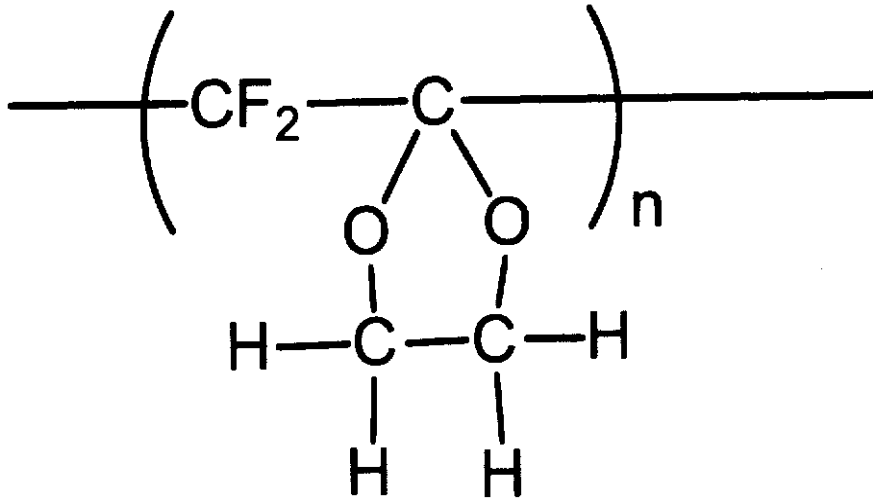
本発明者らは、下記の有用で新規な含フッ素化合物と合成方法を開発した。本発明は以下に示す通りである。なお、本発明は、下記第1~第8の態様のうち、第1~第3及び第8の態様である。

50

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】

【化1】



10

式(1)

20

【0006】

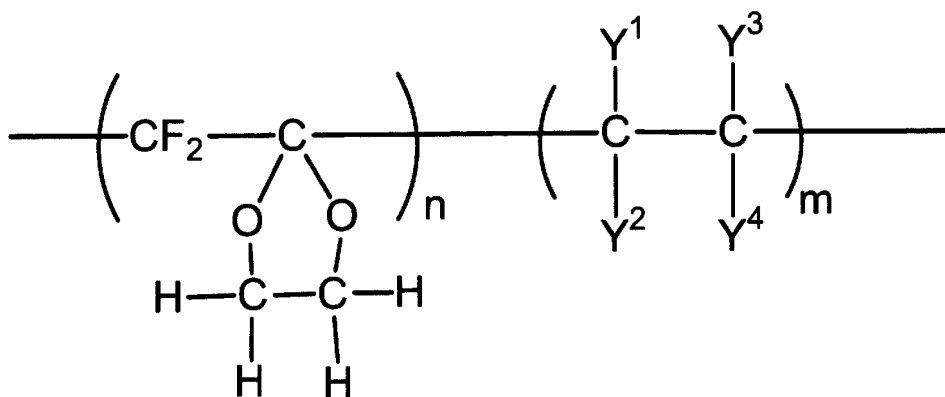
本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記フッ素化ポリマーがホモポリマーである。

【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】



30

40

式(2)

【0009】

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。

【0010】

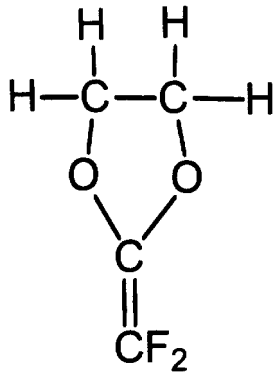
本発明の第4の態様は、2-クロロ-2,2-ジフロロエタン-1,1-ジオールと、下記式(3)で表される化合物の少なくとも1種との反応によって製造される、下記式(

50

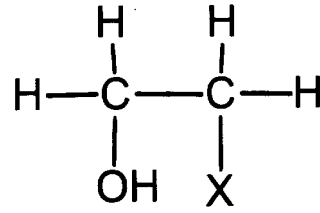
4) で表されるフッ素化合物の製造方法である。

【0011】

【化3】



式(4)



式(3)

10

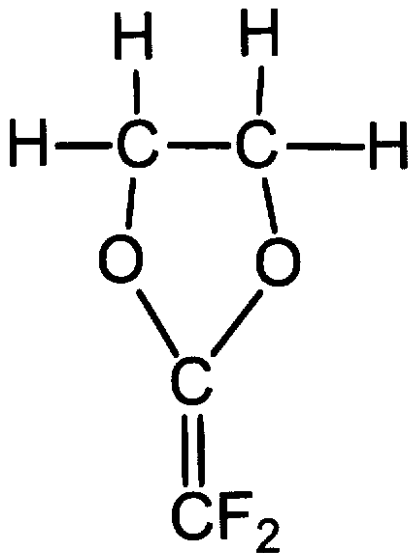
【0012】

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である。

【化4】



式(4)

30

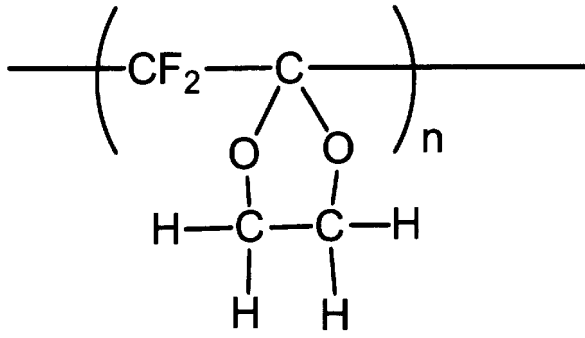
【0014】

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。

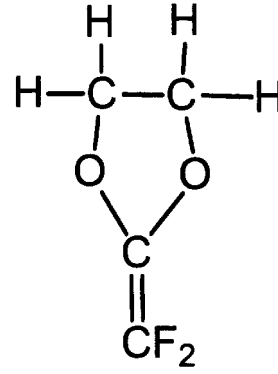
【0015】

40

【化5】



式(1)



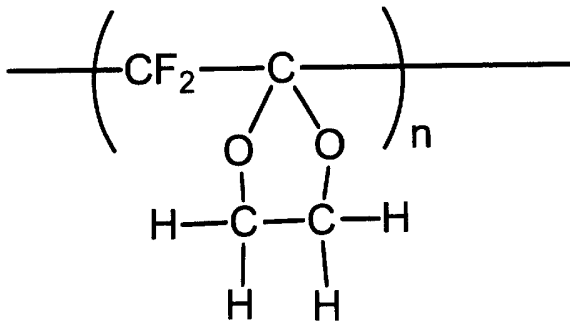
式(4)

10

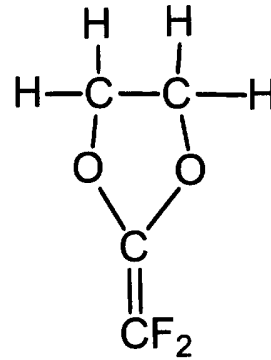
【0016】

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、有用で新規なフッ素化ポリマー、及びフッ素化ポリマーを用いた光学部材、電気部材及びコーティング材料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

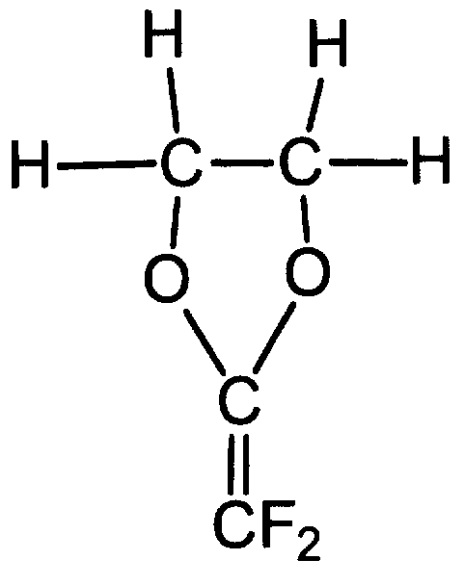
【0019】

1. フッ素化合物の製造方法

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】



10

式 (4)

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】

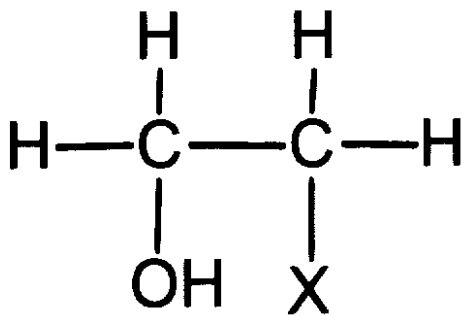
1-1. 第一の製造方法

1,3-ジオキソ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】



40

式 (3)

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。

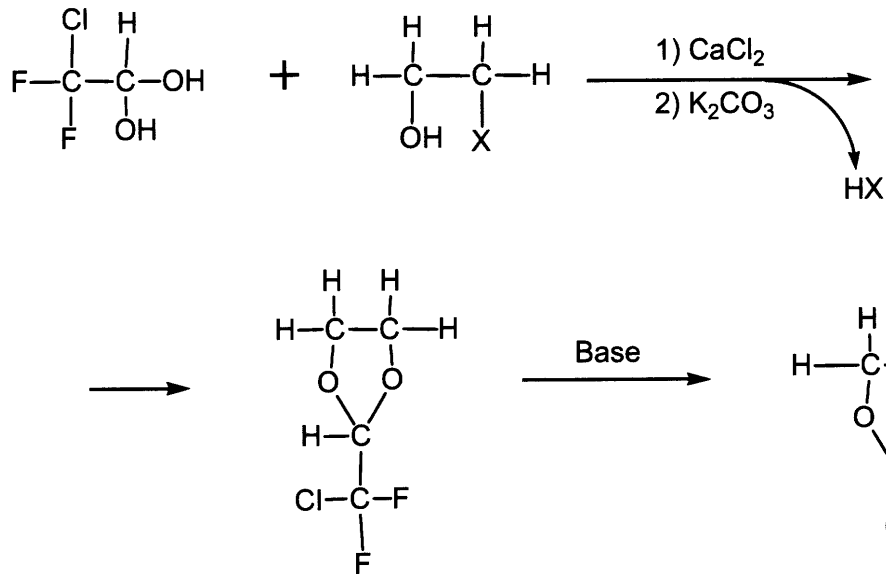
【0023】

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

【 0 0 2 4 】

【 化 9 】



10

【 0 0 2 5 】

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。

【 0 0 2 6 】

(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。

【 0 0 2 7 】

(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。

【 0 0 2 8 】

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

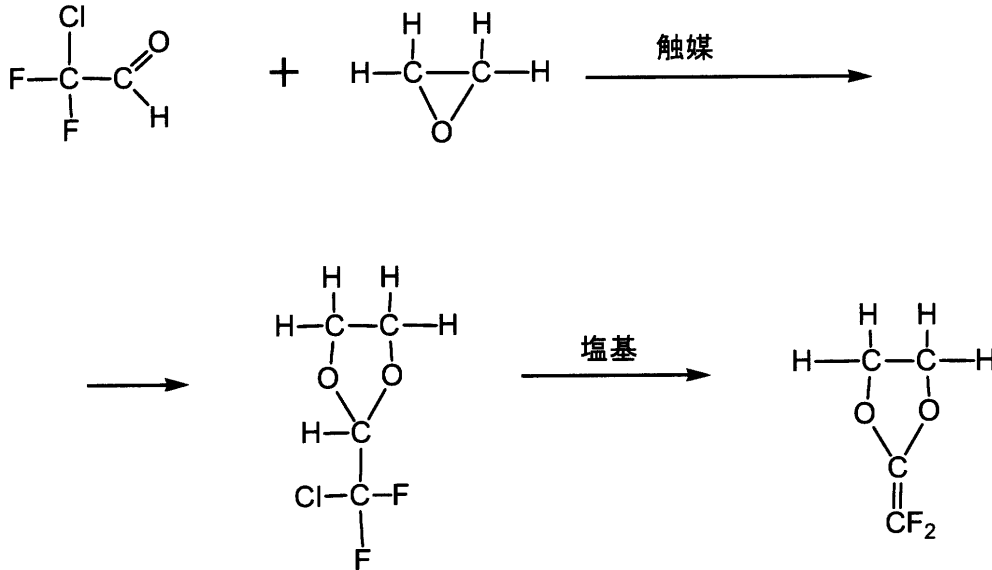
【 0 0 2 9 】

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。

【 0 0 3 0 】

## 【化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】

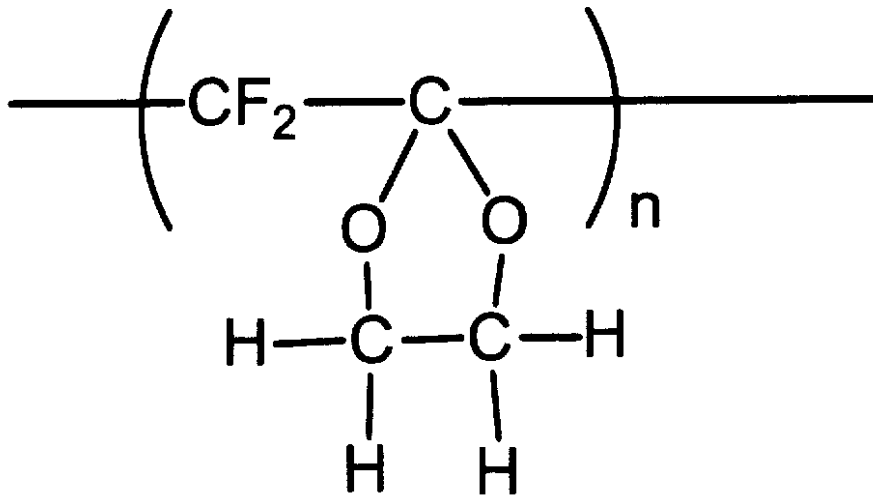
2. 含フッ素ポリマーの製造方法

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】



10

式(1)

【0037】

20

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】

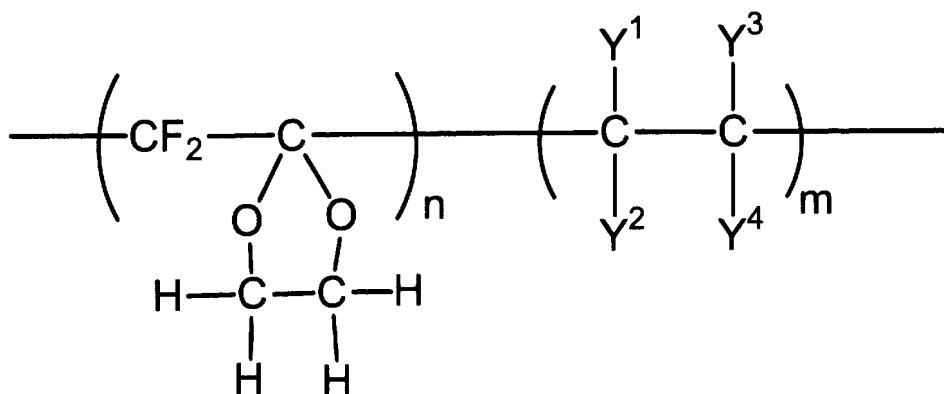
上記重合では、前記式(4)で表される1,3-ジオキソラン誘導体のみをモノマー原料として用いた場合には、ホモポリマーが得られる。

30

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】



40

式(2)

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-ジオキソ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。

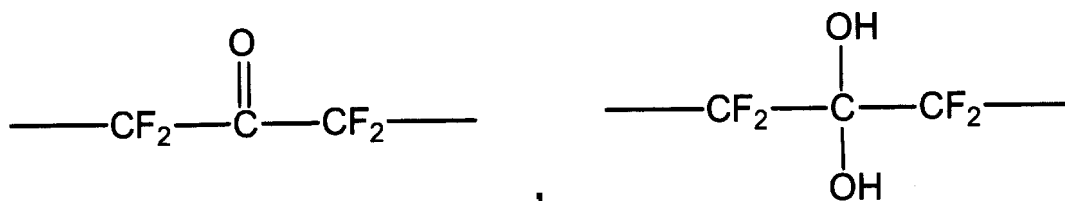
## 【0045】

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]

(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。

100mlの無水エーテルに100g(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1L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、150mlのエーテル溶液に7g(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20ml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50mlの濃塩酸が入った2L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。

【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1Lのフラスコに、157g(1.4モル以下)の $\text{CClF}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ 、197g(1.5モル)の2-プロモエタノール、及び20g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5Lのフラスコに移され、2Lのアセトンと386g(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%(195g)で、沸点は62/30mmHgであった。

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

$^{19}\text{F NMR}$ (ppm)では、-70.56ppm(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)

氷浴中に置いたフラスコに、50g(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800mlのTHFを加えた。37g(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70.56ppmでの信号が減少し、 $>\text{C}=\text{CF}_2$ に帰因する136.75ppm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0.4Mで、モノマーを22.7g含有した。収率は60%だった。このT

10

20

30

40

50

H F 溶液をラジカル重合に用いた。

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

$^{19}\text{F NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) ( ppm ) : 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 mmol に 1 0 0 ml の THF を加えた溶液と 6 5 mg の AIBN ( 0 . 4 mmol ) 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 6 0 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 8 0 % 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 1 L のフラスコに、1 1 4 . 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、4 4 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 9 0 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 3 8 6 g ( 2 . 8 モル ) の炭酸カリウムを添加した。反応を 5 0 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 8 8 % ( 1 2 9 . 4 g ) で、沸点は 6 2 / 3 0 mmHg であった。

20

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

$^{19}\text{F NMR}$  ( ppm ) では、- 7 0 . 5 6 ppm ( 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 6 g 含有する 1 , 1 , 2 - トリクロロトリフルオロエチレンの 2 0 0 ml 溶液と、0 . 0 2 g のパーフロロプロピオニルパーオキサイドを、重合のための 1 L 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、1 6 g 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 4 0 ~ 4 5 で 1 0 時間加熱された。未反応モノマーと溶液が、減圧下、7 8 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 1 0 0 の温度で、真空下で熱せられた。2 2 g の固体生成物が分離された。TGA は 4 5 0 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 - ブ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 に記載のようにして行った。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 : 10 であることが分かった。

【 0057 】

[ 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 <sup>1</sup>H NMR と <sup>19</sup>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、<sup>1</sup>H NMR においては TMS を、<sup>19</sup>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。

<sup>1</sup>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 ( -CF<sub>2</sub>- ) を特定している。<sup>1</sup>H NMR における唯一つのピークが 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 4.4 % 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。

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。Metricon model 210 プリズムカ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。

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、HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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

10

20

30

40

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】

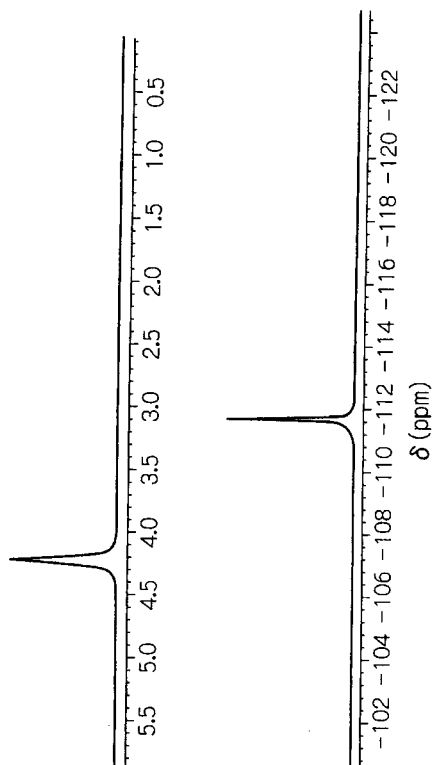
【図1】実施例2で合成されたポリマーの $^1\text{H}$ NMRスペクトルと $^{19}\text{F}$ NMRスペクトルを示す図である。

【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。

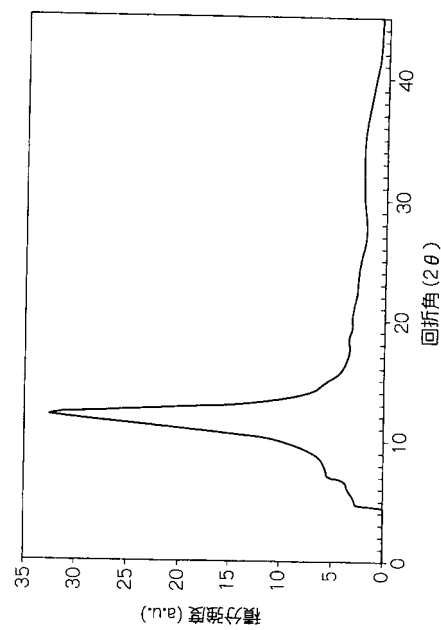
【図3】実施例2で合成されたポリマーのガラス転移温度を示す図である。

【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。

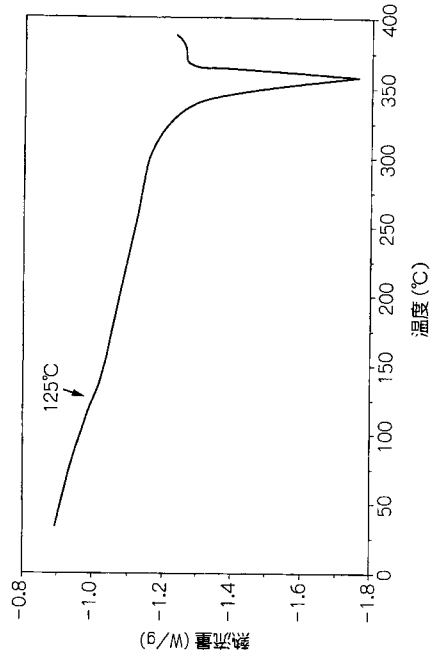
【図1】



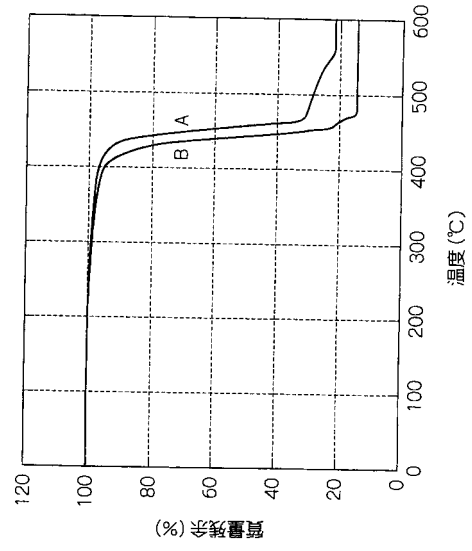
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 Macromolecules, Volume 37, Number 2, Pages 254 - 255 に発表

(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

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 Yigang He, Christopher P. Junk, John J. Cawley, and David M. Lemal, A Remarkable [2.2.2] Propellane, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2003年 4月18日, vol. 125, 5590-5591

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08F 14/18

CA/REGISTRY(STN)