

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241795号  
(P5241795)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl. F I  
**CO7D 317/44 (2006.01)** CO7D 317/44  
**CO7D 317/46 (2006.01)** CO7D 317/46  
**CO8F 116/38 (2006.01)** CO8F 116/38  
**GO2B 1/04 (2006.01)** GO2B 1/04

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-241494 (P2010-241494)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成22年10月27日(2010.10.27)		独立行政法人科学技術振興機構
(62) 分割の表示	特願2006-524536 (P2006-524536) の分割		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
原出願日	平成16年8月30日(2004.8.30)	(74) 代理人	100079049
(65) 公開番号	特開2011-93904 (P2011-93904A)		弁理士 中島 淳
(43) 公開日	平成23年5月12日(2011.5.12)	(74) 代理人	100084995
審査請求日	平成22年10月27日(2010.10.27)		弁理士 加藤 和詳
(31) 優先権主張番号	60/498, 689	(74) 代理人	100099025
(32) 優先日	平成15年8月29日(2003.8.29)		弁理士 福田 浩志
(33) 優先権主張国	米国(US)	(72) 発明者	岡本 善之
(31) 優先権主張番号	特願2004-177125 (P2004-177125)		アメリカ合衆国 07024-6705
(32) 優先日	平成16年6月15日(2004.6.15)		ニュージャージー州 フォート リー ホ ライズン ロード 3
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素1, 3-ジオキサラン化合物の製造方法、含フッ素1, 3-ジオキサラン化合物、含フッ素1, 3-ジオキサラン化合物の含フッ素ポリマー、及び該ポリマーを用いた光学材料又は電

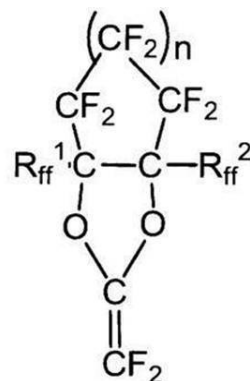
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(4)で表される含フッ素化合物。

【化1】

式(4)



(式(4)中、 $R_{ff}^1$ 及び $R_{ff}^2$ は各々独立に、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。 $n$ は、1～4の整数を表す。)

【請求項2】

請求項1に記載の含フッ素化合物の重合により得られる含フッ素ポリマー。

【請求項3】

請求項2に記載の含フッ素ポリマーを含む光学部材又は電気部材。

【請求項4】

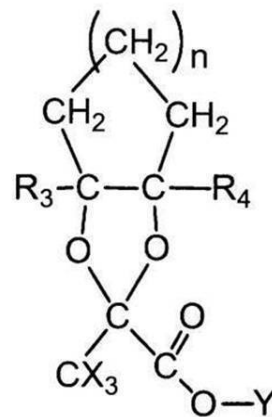
請求項3に記載の光学部材が、光導波路、光学レンズ、プリズム、フォトマスク、又は光ファイバーである請求項3に記載の光学部材又は電気部材。

【請求項5】

下記式(6)で表される化合物。

【化2】

式(6)



(式(6)中、 $X$ は水素原子又はフッ素原子を表す。 $Y$ は水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。 $R^3$ 又は $R^4$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。 $n$ は、1～4の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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、含フッ素化合物より得られる含フッ素ポリマー、及び該ポリマーを用いた光学材料又は電気材料に関する。

【背景技術】

【0002】

含フッ素ポリマーは、プラスチック光ファイバーや露光部材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、含フッ素ポリマーの合成工程は複雑であり、かつコストが高い。

含フッ素ポリマーは、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。当該含フッ素化合物の一つとして、1,3-ジオキサ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。)

【0003】

しかし、従来から知られている1,3-ジオキサラン誘導体は、下記式(A)で表される化合物(例えば、特許文献3参照。)や、式(B)で表される化合物(例えば、特許文献4参照。)等の構造に限定され、ジオキサランの5員環上の特定位置に、特定の置換基

10

20

30

40

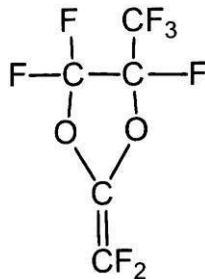
50

しか配することができなかった。

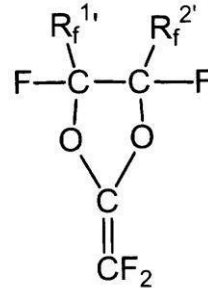
【0004】

【化1】

式 (A)



式 (B)



10

【0005】

式 (B) 中、 $R_f^{1'}$  及び  $R_f^{2'}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 7 のポリフルオロアルキル基である。

20

【0006】

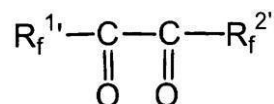
これらの構造的な制限は、合成方法に起因するものである。例えば上記式 (A) を合成する従来の方法では、1, 3 - オキサラン環には 1 つの含フッ素基しか配置させることができず、かつ導入できる含フッ素基は、トリフルオロアルキル基のみである。また、上記式 (B) を合成する従来の方法では、1, 3 - オキサラン環に導入できるポリフルオロアルキル基は、4, 5 - の位置に 1 ずつ、合計 2 つに必ず限定されていた。さらに、式 (B) の含フッ素化合物を合成するための原料は、下記式 (C) であり、この化合物を合成することは、困難であった。

【0007】

【化2】

30

式 (C)



【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0008】

【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

【特許文献 3】米国特許第 3, 978, 030 号明細書

【特許文献 4】特開平 5 - 339255 号公報

【非特許文献】

【0009】

【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 著「VIBRATIONAL SPECTROSCOPY」、1989年4月、pp.938

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

本発明の課題は、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である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

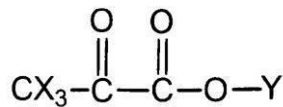
本発明者らは、下記の合成方法を見出し、有用で新規な含フッ素化合物を得ることに成功した。すなわち、本発明は以下に示す通りである。なお、本発明は、下記態様のうち、第4～7、及び9の態様である。

本発明の第1の態様は、下記式(1)で表される化合物の1種以上と、下記式(2)で表される化合物の1種以上とを反応させ得られた化合物を、フッ素ガス雰囲気下で、フッ素系溶液中においてフッ素化する工程を有する下記式(3)で表される含フッ素化合物の製造方法である。

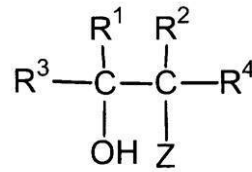
## 【0012】

## 【化3】

式(1)



式(2)



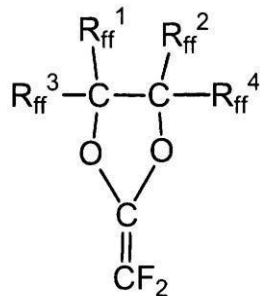
## 【0013】

式(1)中、Xは水素原子又はフッ素原子を表し、Yは炭素数1～7のアルキル基又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。式(2)中、Zは水酸基、塩素原子、又は臭素原子を表し、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。

## 【0014】

## 【化4】

式(3)



## 【0015】

式(3)中、R<sub>ff</sub><sup>1</sup>～R<sub>ff</sub><sup>4</sup>は各々独立に、フッ素原子又は炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、前記フッ素ガス雰囲気、窒素ガスとフッ素ガスとの混合雰囲気であって、フッ素ガスに対する窒素ガスの比率が、2 以上 4 以下である下記式 ( 3 ) で表される含フッ素化合物の製造方法である。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の第 3 の態様は、第 1 の態様の前記フッ素化する工程において、反応温度を 0 ~ 5 に保ち、十分に攪拌を行う下記式 ( 3 ) で表される含フッ素化合物の製造方法である。

## 【 0 0 1 8 】

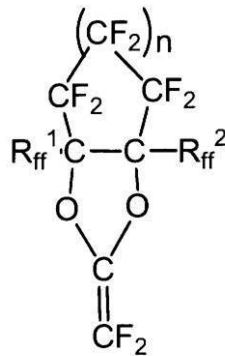
本発明の第 4 の態様は、下記一般式 ( 4 ) で表される含フッ素化合物である。

10

## 【 0 0 1 9 】

## 【 化 5 】

式 ( 4 )



20

## 【 0 0 2 0 】

式 ( 4 ) 中、 $\text{R}_{\text{ff}}^1$  及び  $\text{R}_{\text{ff}}^2$  は各々独立に、炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキル基を表す。 $n$  は、1 ~ 4 の整数を表す。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の第 5 の態様は、第 4 の態様における含フッ素化合物の重合により得られる含フッ素ポリマーである。

30

## 【 0 0 2 2 】

本発明の第 6 の態様は、第 5 の態様に記載の含フッ素ポリマーを含む光学部材又は電気部材である。

## 【 0 0 2 3 】

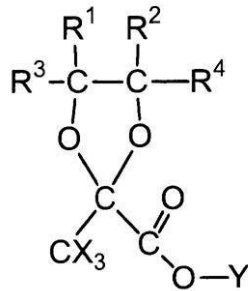
本発明の第 7 の態様は、第 6 の態様に記載の含フッ素ポリマーを含む光学部材が、光導波路、光学レンズ、プリズム、フォトマスク、光ファイバーである。

本発明の第 8 の態様は、下記式 ( 5 ) で表される化合物である。

## 【 0 0 2 4 】

【化6】

式(5)



10

【0025】

式(5)中、Xは水素原子又はフッ素原子を表す。Yは水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。

【0026】

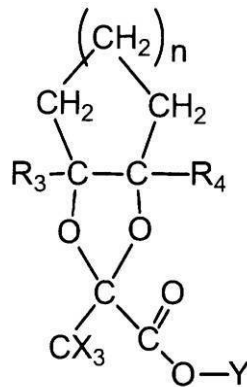
本発明の第9の態様は、下記式(6)で表される化合物である。

20

【0027】

【化7】

式(6)



30

【0028】

式(6)中、Xは水素原子又はフッ素原子を表す。Yは水素原子、又は炭素数1～7のアルキル基、又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。R<sup>3</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又は炭素数1～7のポリフルオロアルキル基を表す。nは、1～4の整数を表す。

40

【発明の効果】

【0029】

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。

【図面の簡単な説明】

【0030】

50

【図 1】実施例 1 及び実施例 4 で合成されたポリマーの屈折率を示す図である。

【図 2】実施例 1 で合成されたポリマーの材料分散性を示す図である。

【図 3】実施例 4 で合成されたポリマーの光導電性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

1. 含フッ素化合物の製造方法

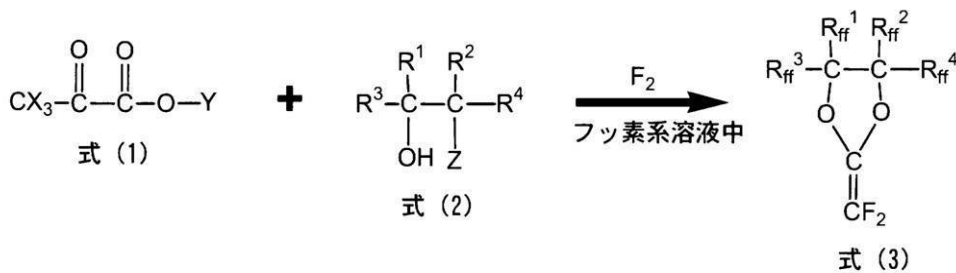
本発明の 1, 3 - ジオキソラン誘導体である含フッ素化合物の製造方法について説明する。

本発明の製造方法では、下記式 (1) と下記式 (2) とを用いて得られた化合物を、フッ素ガス雰囲気下で、フッ素系溶液中においてフッ素化し、下記式 (3) の 1, 3 - ジオキソラン誘導体含フッ素化合物を製造する。

10

【0032】

【化 8】



20

【0033】

式 (1) 中、X は水素原子又はフッ素原子を表す。入手の容易さから、好ましくは、X は水素原子である。Y は炭素数 1 ~ 7 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 7 のポリフルオロアルキル基を表す。Y がアルキル基の場合、好ましい炭素数は 1 ~ 3 である。Y がポリフルオロアルキル基の場合、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のポリフルオロアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基である。Y として特に好ましくは、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

30

【0034】

式 (2) 中、Z は水酸基、塩素原子、又は臭素原子を表す。

式 (2) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 7 のポリフルオロアルキル基を表す。式 (1) で表される化合物と式 (2) で表される化合物とを反応させた後、生成物を構成する水素は全てフッ素化される。それゆえ、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は、水素原子やアルキル基であっても、又はポリフルオロアルキル基であってもよいが、コスト面から R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 7 のアルキル基であることが好ましい。より好ましくは、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> とが互いに結合して、環を形成していても良い。

40

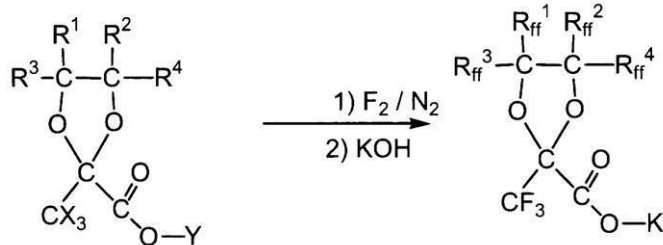
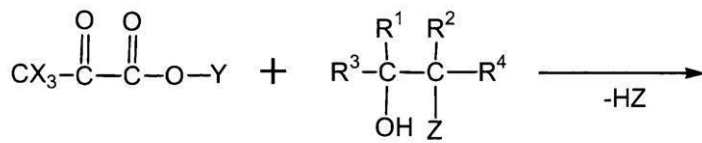
【0035】

式 (3) 中、R<sub>ff</sub><sup>1</sup> ~ R<sub>ff</sub><sup>4</sup> は各々独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキル基を表す。好ましくは、R<sub>ff</sub><sup>1</sup> ~ R<sub>ff</sub><sup>4</sup> は各々独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基である。R<sub>ff</sub><sup>1</sup> と R<sub>ff</sub><sup>4</sup> とが互いに結合して、環を形成していても良い。

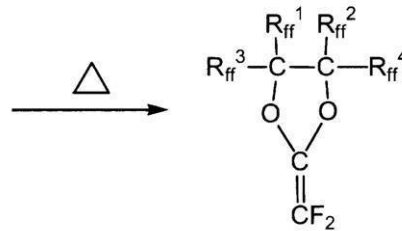
これら化合物の反応スキームを以下に例示するが、これに限定されない。

【0036】

## 【化9】



10



20

## 【0037】

本発明の製造工程を大きく区分すると、少なくとも以下の4つの工程を含むことが好ましい。

(1) 下記式(1)で表される化合物と、下記式(2)で表される化合物とを、脱水反応させる工程。

30

(2) フッ素系溶液中でフッ素化する工程。

(3) 塩基により、カルボン酸塩を生成させる工程。

(4) 加熱し、脱炭酸分解させる工程。

以下、(1)~(4)の4つの工程について、説明する。

## 【0038】

(1)の工程：

式(1)で表される化合物と、式(2)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。ここで、式(1)で表される化合物は、1種類のみであっても2種類以上の併用であってもよい。式(2)で表される化合物も、1種類のみであっても2種類以上の併用であってもよい。

40

更に、上記反応は発熱反応であるため、冷却しながらそれぞれを反応させることが好ましい。その他の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。

## 【0039】

(2)の工程：

(1)で生成した化合物の水素原子を全てフッ素原子で置換する工程である。その方法としては、フッ素系溶液中で直接フッ素化することが好ましい。このような直接フッ素化については、Synthetic Fluorine Chemistry, Eds by G.A.Olah, R.D.Chambers and G.K.S.Prakash, J.Wiley and Sons, Inc. New York(1992)のR.J.Lagow, T.R.Bierschenk, T.J.Ju hke and H.kawa, 第5章のポリエステル合成方法等を参照できる。

50



フッ素系溶液としては特に制限はないが、例えば、1, 1, 2 - トリクロロトリフルオロエタン、ポリフルオロベンゼン等が好ましく、具体的には、Fluorinert FC 75、FC 77、FC 88 (3M社製) 等を挙げることができる。フッ素系溶液は、(1) の工程で得られた化合物に対して、2 倍 ~ 10 倍 (質量比) 程度、用いることが好ましい。より好ましくは、3 倍 ~ 4 倍である。

【0040】

フッ素化は、窒素ガスで希釈されたフッ素ガス流下で行う。その希釈率の好ましい範囲は、フッ素ガスに対して窒素ガスは2 倍 ~ 6 倍 (容積比) の場合であり、より好ましくは、2 倍 ~ 4 倍である。

【0041】

(1) の工程で得られた化合物を、フッ素溶媒に溶解する (前記溶媒に対する前記化合物の質量比は、0.4 ~ 0.5 である。)。F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス雰囲気下で、フッ素系溶媒に滴下される。滴下速度は、0.3 ml / 分以上 20 ml / 分以下が好ましく、0.5 ml / 分以上 10 ml / 分以下がより好ましい。

【0042】

(2) のフッ素化の工程では、温度調節しながら行う。反応温度は、5 以下とし、好ましくは、0 以上 5 以下である。(2) のフッ素化の工程では、フッ素系溶液を十分に攪拌しながら行うことが好ましい。

【0043】

(3) の工程：

(2) の工程で得られたフッ素化合物を、塩基によりカルボン酸塩を生成させる。塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム等が好ましく、水酸化カリウムがより好ましい。

【0044】

(4) の工程：

得られたカルボン酸塩を加熱し、脱炭酸させる。加熱温度は、250 ~ 320 が好ましく、270 ~ 290 がより好ましい。

【0045】

本発明の製造方法では、上記 (1) ~ (4) の工程以外の工程を加えて、製造することもできる。

【0046】

## 2. 含フッ素ポリマーの製造方法

上記の含フッ素化合物は、常法によってラジカル重合し、含フッ素ポリマーを製造できる。ラジカル触媒としては、過酸化物を用いることが好ましいが、フッ素化合物のフッ素原子が水素原子に置換しないように、パーフルオロ過酸化物を用いる。

【0047】

## 3. 含フッ素化合物

本発明の製造方法では、1, 3 - ジオキソラン環の任意の位置で、水素原子をポリフルオロ基又はフッ素原子に置換することができ、式 (3) で表されるパーフルオロ - 2 - メチレン - 1, 3 - ジオキソランを得ることができる。

【0048】

10

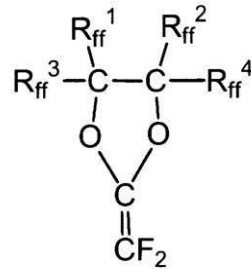
20

30

40

【化 1 0】

式 (3)



10

【 0 0 4 9】

式 (3) 中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$  は各々独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキル基を表す。好ましくは、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$  は各々独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基を表す

【 0 0 5 0】

式 (3) で表される化合物は、過酸化物を用いて容易に重合させることができる。また、この化合物は 5 員環であり、安定した物質である。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る。この場合、耐熱性などの物理的性質が低下しやすい。

20

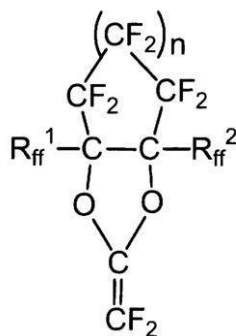
【 0 0 5 1】

更に、下記式 (4) で表される化合物は、新規な化合物である。

【 0 0 5 2】

【化 1 1】

式 (4)



30

【 0 0 5 3】

$R_{ff}^1$  及び  $R_{ff}^2$  は各々独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキル基を表す。 $n$  は、1 ~ 4 の整数を表し、好ましくは、1 ~ 2 の整数を表す。

【 0 0 5 4】

#### 4. 含フッ素ポリマーの製造方法

上記の含フッ素化合物は、常法によってラジカル重合し、含フッ素ポリマーを製造できる。ラジカル触媒としては、過酸化物を用いることが好ましいが、フッ素化合物のフッ素原子が水素原子に置換しないように、パーフルオロ過酸化物を用いる。

【 0 0 5 5】

#### 5. 含フッ素ポリマーの用途

40

50

式(4)で表される化合物を重合して得られるポリマーは、光学部材、電気部材に用いることができる。このポリマーは、ガラス転移温度が高く、非晶質である。それゆえ、そのようなポリマーは、プラスチック光ファイバー、光導波路用材料、光学レンズ、プリズム、フォトマスク等に好適に用いることができ、特にプラスチック光ファイバー、光導波路用材料、光学レンズに好適である。

【実施例】

【0056】

[実施例1]

<パーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランの合成>

2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランの合成:

水冷冷却器を備えた3L三口フラスコ、温度計、マグネチックスターラー、及び等圧滴下漏斗を準備し、2-クロロ-1-プロパノールと1-クロロ-2-プロパノールとの混合物を139.4g(計1.4モル)をフラスコに投入した。フラスコは0℃に冷やし、その中にトリフルオロピルビン酸メチルをゆっくりと加え、さらに2時間攪拌した。そこに100mlのDMSOと194gの炭酸カリウムを1時間かけて加えた後、さらに続けて8時間攪拌し、反応混合物を得た。この生成した反応混合物を1Lの水とを混合し、その水相をわけ、これを更にジクロロメチレンで抽出後、このジクロロメチレン溶液を有機反応混合物相と混合し、その溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去した後、245.5gの粗製物が得られた。この粗製物を減圧下(12 Torr)で分留し、2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランの精製物を230.9g得た。精製物の沸点は、77~78℃で、収率は77%であった。

$^1\text{H NMR}$  (ppm): 4.2 - 4.6, 3.8 - 3.6 (CHCH<sub>2</sub>, multiplet, 3H), 3.85 - 3.88 (COOCH<sub>3</sub>, multiplet, 3H), 1.36 - 1.43 (CCH<sub>3</sub>, multiplet, 3H)

$^{19}\text{F NMR}$  (ppm): -81.3 (CF<sub>3</sub>, s, 3F)

【0057】

2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランのフッ素化:

10Lの攪拌反応槽に4Lの1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンを注入した。攪拌反応槽で、窒素を1340cc/minの流速で流し、フッ素を580cc/minの流速で流し、窒素/フッ素の雰囲気下とした。5分後、先に準備した2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランの290gを750mlの1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン溶液に溶かし、この溶液を反応槽に0.5ml/分の速度で加えた。反応槽は0℃に冷却した。全てのジオキソランを24時間で加えた後、フッ素ガス流を止めた。窒素ガスをパージした後、水酸化カリウム水溶液が弱アルカリ性になるまで加えた。

減圧下で揮発物質を除去した後、反応槽の周囲を冷却し、その後48時間70℃の減圧下で乾燥して、固体の反応生成物を得た。固形の反応生成物は、500mlの水に溶解させ、過剰の塩酸を添加して、有機相と水相とに分離させた。有機相を分離して減圧下で蒸留し、パーフルオロ-2,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-カルボン酸を得た。主蒸留物の沸点は103 - 106 / 100 mmHgであった。フッ素化の収率は、85%であった。

【0058】

パーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランの合成:

上記蒸留物を水酸化カリウム水溶液で中和し、パーフルオロ-2,4-ジメチル-2-カルボン酸カリウム-1,3-ジオキソランを得た。このカリウム塩を1日間70℃で真空乾燥した。250 - 280℃で、かつ窒素又はアルゴン雰囲気下で、塩を分解した。78℃に冷やした冷却トラップで凝縮させ、収率82%でパーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランを得た。生成物の沸点は45 / 760 mmHgで

10

20

30

40

50

あった。 $^{19}\text{F}$  NMRとGC - MSを用いて生成物を同定した。

【0059】

$^{19}\text{F}$  NMR : - 84 ppm ( 3 F ,  $\text{CF}_3$  ) , - 129 ppm ( 2 F ,  $=\text{CF}_2$  ) ;

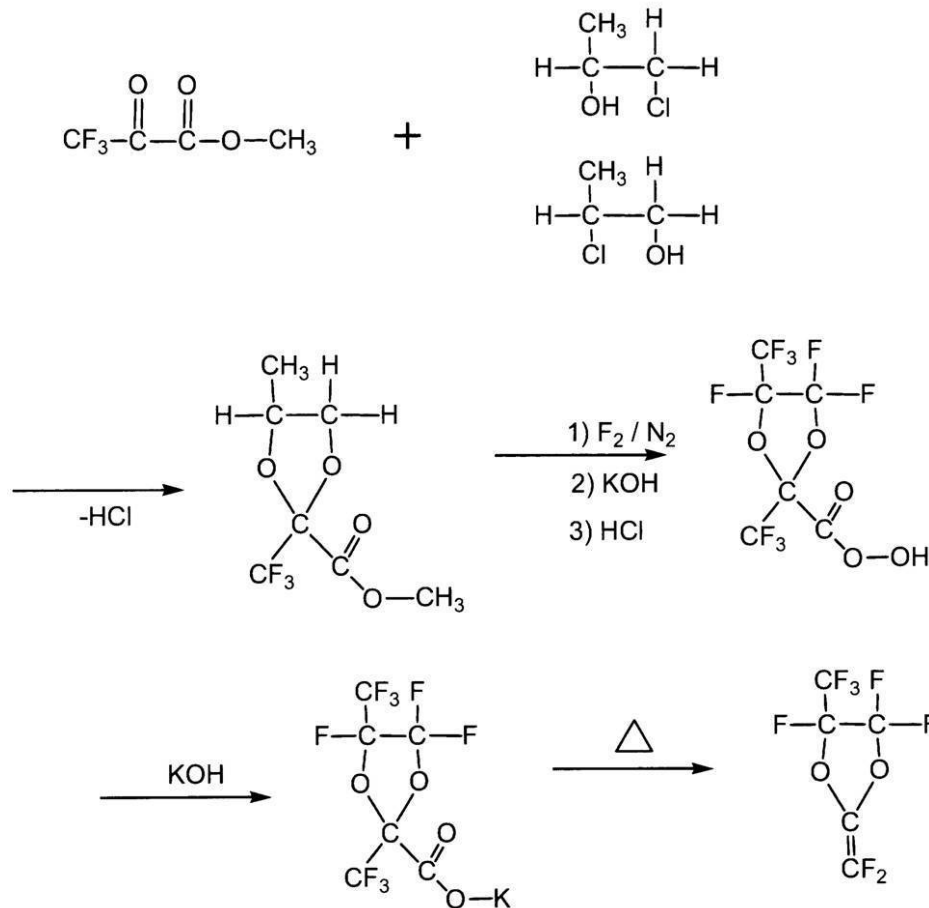
GC - MS : m / e 244 (Molecular ion) 225 , 197 , 169 , 150 , 131 , 100 , 75 , 50 .

【0060】

下記に実施例1の合成スキームの概略を示す。

【0061】

【化12】



【0062】

[実施例2]

<パーフルオロ - 4 - メチル - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソランのポリマー化>

実施例1で得られたパーフルオロ - 4 - メチル - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソランの100gとパーフルオロベンゾイルパーオキシドの1gをガラスチューブにいれ、これを2サイクルの冷凍 / 解凍真空機で脱気した後、アルゴンを再充填し、50 で数時間加熱した。内容物は固体となったが、さらに70 で一晩70 加熱すると、100gの透明な棒状物が得られた。

透明な棒状物をFluorinert FC-75 (住友スリーエム社製) に溶かし、この溶液をガラス板に注ぎ、ポリマーの薄膜を得た。ガラス転移温度は、117 で、完全な非晶質であった。透明棒状物をヘキサフルオロベンゼンに溶かし、これにクロロホルムを加え沈殿させることで、生成物を精製させた。Tgは133 まで上昇した。

様々な波長での屈折率を図1Aに示し、ポリマーの材料分散性を図2に示した。このような屈折率から、得られたポリマーは、光ファイバー、光導波路、フォトマスク好適な材

10

20

30

40

50

料であった。

【0063】

[実施例3]

<パーフルオロ-4,5-ジメチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランの合成>  
2,4,5-トリメチル-2-カルボキシメチル-1,3-ジオキソランの合成:  
2.0 molの2,3-ブタンジオールと、2.0 molのピルビン酸メチルと、10 gのカチオン交換樹脂(H型)と、1 Lの無水ベンゼンとの反応混合物を、ディーンスタークトラップを備えるフラスコに水が生じなくなるまで還流し、2,4,5-トリメチル-2-カルボキシメチル-1,3-ジオキソランを得た。収率は75%で、生成物の沸点は45 / 1.0 mmHgであった。

10

【0064】

$^1\text{H NMR}$ : 1.3 ppm (6H, -CH<sub>3</sub>), 1.56 ppm (3H, -CH<sub>3</sub>), 3.77 ppm (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.5-4.4 ppm (m, 2H, -OCH-)

【0065】

パーフルオロ-2,4,5-トリメチル-2-カルボン酸-1,3-ジオキソランの合成:

得られた2,4,5-トリメチル-2-カルボキシメチル-1,3-ジオキソランの500 gを実施例1と同様の方法で、窒素で希釈したフッ素ガス流下で、Fluorinert FC-75(商品名)中においてフッ素化した。反応が終了した後、窒素ガスを30分間パージした。得られた混合物を水酸化カリウム水溶液で処理し、有機相と弱アルカリ性の水相とを形成させた。その後、減圧下で水相の水を除去し、固体物を得た。得られた固体物は濃塩酸で酸性化させて、蒸留し、パーフルオロ-2,4,5-トリメチル-2-カルボン酸-1,3-ジオキソランを得た。収率は85%、沸点は61 / 2.5 mmHgであった。

20

【0066】

パーフルオロ-4,5-ジメチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランの合成:

上記蒸留物を水酸化カリウム水溶液で中和し、パーフルオロ-2,4,5-トリメチル-2-カルボン酸カリウム-1,3-ジオキソランを得た。このカリウム塩を1日間、70 で真空乾燥した。さらに窒素又はアルゴン雰囲気下で250 ~ 280 で加熱し、塩を分解した。分解生成物を-78 の冷却トラップで凝縮し、収率78%でパーフルオロ-4,5-ジメチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランを得た。生成物の沸点は60 であった。 $^{19}\text{F NMR}$ とGC-MSを用いて生成物を確認した。

30

【0067】

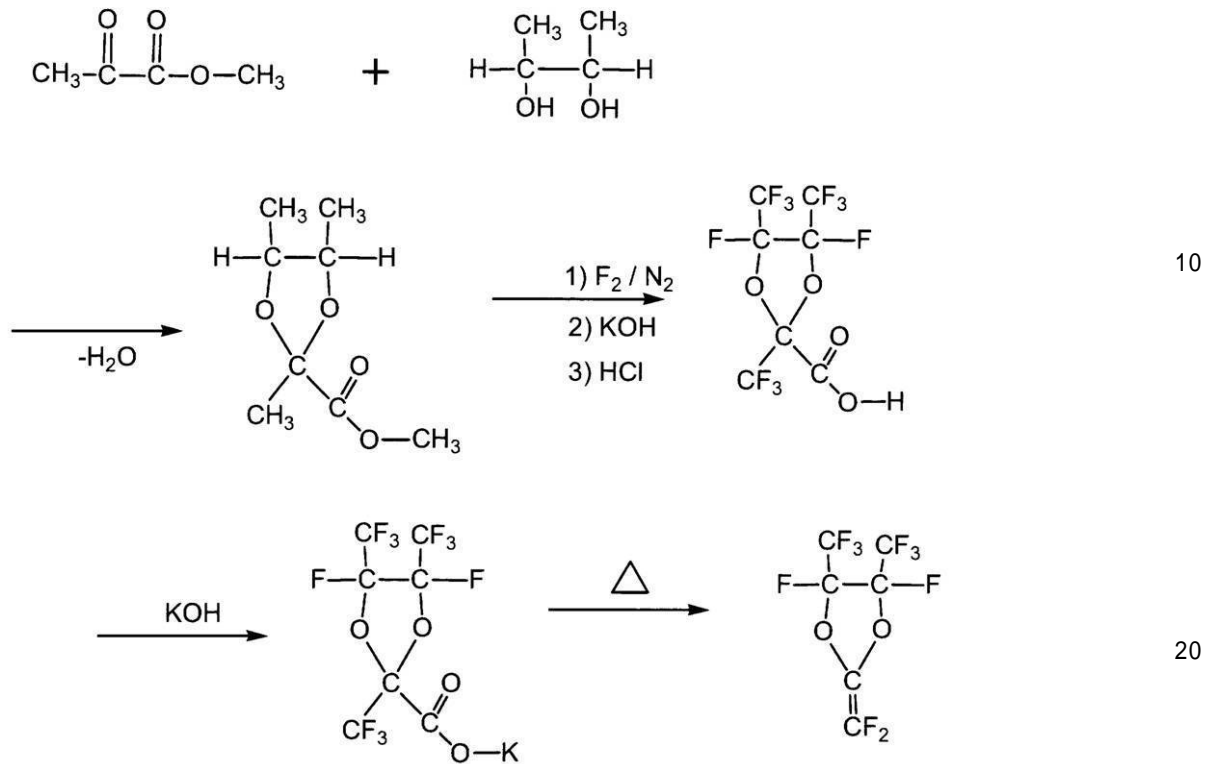
$^{19}\text{F NMR}$ : -80 ppm (6F, CF<sub>3</sub>), -129 ppm (2F, =CF<sub>2</sub>);  
GC-MS: m/e 294 (Molecular ion).

【0068】

下記に実施例3の合成スキームの概略を示す。

【0069】

## 【化 1 3】



## 【 0 0 7 0】

## [ 実施例 4 ]

< パーフロロ - 4 , 5 - ジメチル - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソランのポリマー化 >

ガラスチューブ内に、実施例 3 得られたパーフルオロ - 4 , 5 - ジメチル - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソランの 1 0 g とパーフロロベンゾイルパーオキシサイドの 8 0 m g を封入し、ガラスチューブは、3 サイクルの冷凍 / 解凍真空機で脱気してアルゴンを再充填した。チューブを封止し、1 日間 5 0 で加熱した。内容物は固体となり、さらにチューブを 4 日間 7 0 で加熱し、1 0 g の透明棒状物を得た。

透明棒状物の一部をヘキサフルオロベンゼン溶液に溶解し、クロロホルムを加えて沈殿させることで精製した。収率は 9 8 % 以上であった。溶液重合の場合、開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシサイドを用い、Fluorinert FC-75 ( 商品名 ) 中でモノマーの溶液重合が行われた。

得られたポリマーの<sup>19</sup>F NMR は、- 8 0 p p m ( 6 F , C F <sub>3</sub> ) , - 1 0 0 ~ - 1 2 0 p p m ( 2 F , 主鎖 ) , 1 2 4 p p m ( 2 F , - O C F ) であった。図 1 の B に得られたポリマーの屈折率を示し、図 3 に 2 0 0 ~ 2 0 0 0 n m での光伝導性を示した。このような屈折率と光伝導性から、得られたポリマーは、光ファイバー、光導波路、フォトマスクに好適な材料であった。

## 【 0 0 7 1】

## [ 実施例 5 ]

10

20

30

40

50

< パーフルオロ - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソランの合成 >

2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 1 , 3 - ジオキソランの合成 :

100 g ( 1 mol ) の 1 , 2 - シクロヘキサンジオールと、204 g ( 2 mol ) のピルビン酸メチルと、1.5 L の無水ベンゼンと、10 g のカチオン交換樹脂 ( H 型 ) との反応混合物を、ディーンスタークトラップを備えるフラスコに水が生じなくなるまで還流した。カチオン交換樹脂は、濾過して除去した。生成物を 65 / 5 mm Hg で蒸留し、2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 1 , 3 - ジオキソランを得た。収率は 50 ~ 60 % であった。

【 0072 】

2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 1 , 3 - ジオキソランのフッ素化 :

得られた 2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 1 , 3 - ジオキソランを実施例 1 と同様の方法で、F<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 流下で、フッ素溶媒 Fluorinert FC - 75 中においてフッ素化した。反応が終了した後、溶媒と副生したフッ化水素を除去し、水酸化カリウムを処理することで、パーフルオロ - 2 - メチル - 2 - カルボン酸カリウム - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 1 , 3 - ジオキソランを得た。このカリウム塩を減圧下 60 で加熱して乾燥した。収率は 75 % であった。乾燥したカリウム塩を、窒素雰囲気下の 250 で分解した。-78 の冷却トラップで凝縮し、収率 85 % でパーフルオロ - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソランを得た。生成物の沸点は 60 であった。<sup>19</sup>F NMR と GC - MS を用いて生成物を同定した。

【 0073 】

<sup>19</sup>F NMR : - 137 ppm ( 2 F , = C F<sub>2</sub> ) , 126 ~ 134 ppm ( 8 F , C F<sub>2</sub> ) , - 125 ppm ( 2 F , O C F ) ;

GC - MS : m / e 360 ( Molecular ion ) .

【 0074 】

下記に実施例 5 の合成スキームの概略を示す。

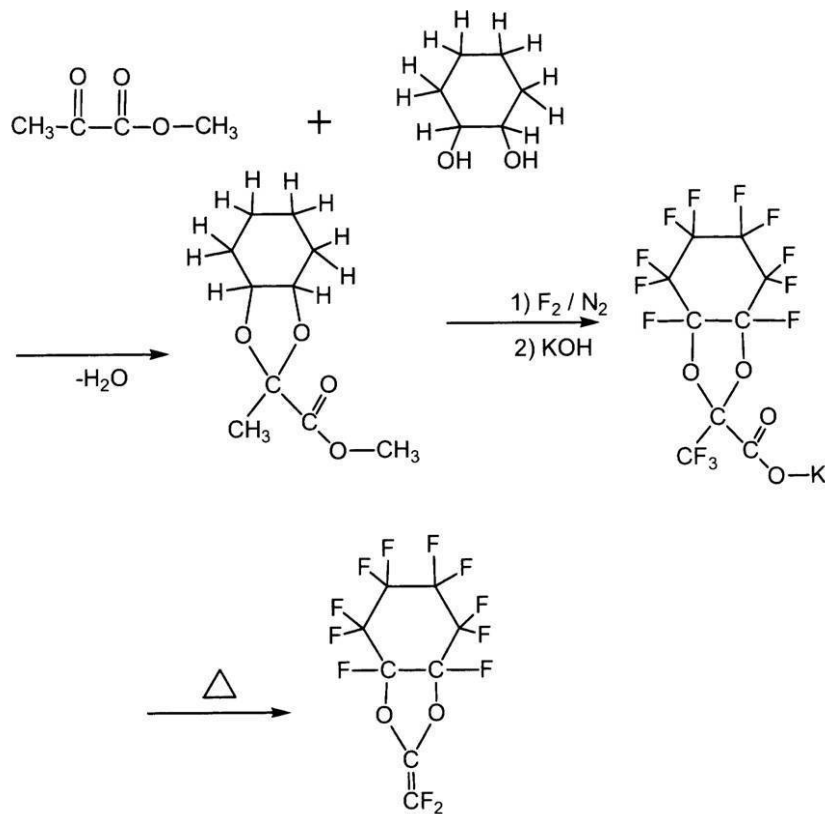
【 0075 】

10

20

30

## 【化 1 4】



## 【 0 0 7 6 】

## [ 実施例 6 ]

< パーフフルオロ - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキサランのポリマー化 >

実施例 5 得られたパーフルオロ - 4 , 5 - シクロテトラメチレン - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキサランの 10 g とパーフルオロベンゾイルパーオキシドの 80 mg を封入したガラスチューブを、2 サイクルの冷凍 / 解凍真空機で脱気し、更にアルゴンを再充填した後、チューブを閉じ、12 時間 50 で加熱した。内容物は固体となり、さらにチューブを一晩 70 で加熱したところ、10 g の透明棒状物が得られた。

得られたポリマーは、完全に非晶質で、透明であった。ポリマーの屈折率は、1.3160 (632.8 nm)、1.3100 (1544 nm) であった。ガラス転移温度は、約 160 であった。

## 【 0 0 7 7 】

$^{19}\text{F}$  NMR : - 120 ~ 140 ppm ( 8 F ,  $\text{CF}_2$  ) , - 100 ~ - 118 ppm ( 2 F , 主鎖 ) , 120 ppm ( 2 F , - OCF ) 。このような高いガラス転移温度から、得られたポリマーは熱による変形が少なく、電気部材、光ファイバー、光導波路等に好適な材料となった。

## 【 0 0 7 8 】

## [ 実施例 7 ]

< パーフフルオロ - 4 , 5 - シクロトリメチレン - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキサランの合成 >

2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4 , 5 - シクロトリメチレン - 1 , 3 - ジオ

30

40

50



キソランの合成：

102 g (1 mol) の 1, 2 - シクロペンタンジオールと、204 g (2 mol) のピルビン酸メチルと、1.5 L の無水ベンゼンと、10 g のカチオン交換樹脂 (H 型) との反応混合物を、水が生じなくなるまで還流した。カチオン交換樹脂を濾過して除去した後、生成物を 67 / 20 mmHg で蒸留し、2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4, 5 - シクロトリメチレン - 1, 3 - ジオキソランを得た。収率は 60 ~ 70 % であった。

【0079】

2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4, 5 - シクロトリメチレン - 1, 3 - ジオキソランのフッ素化：

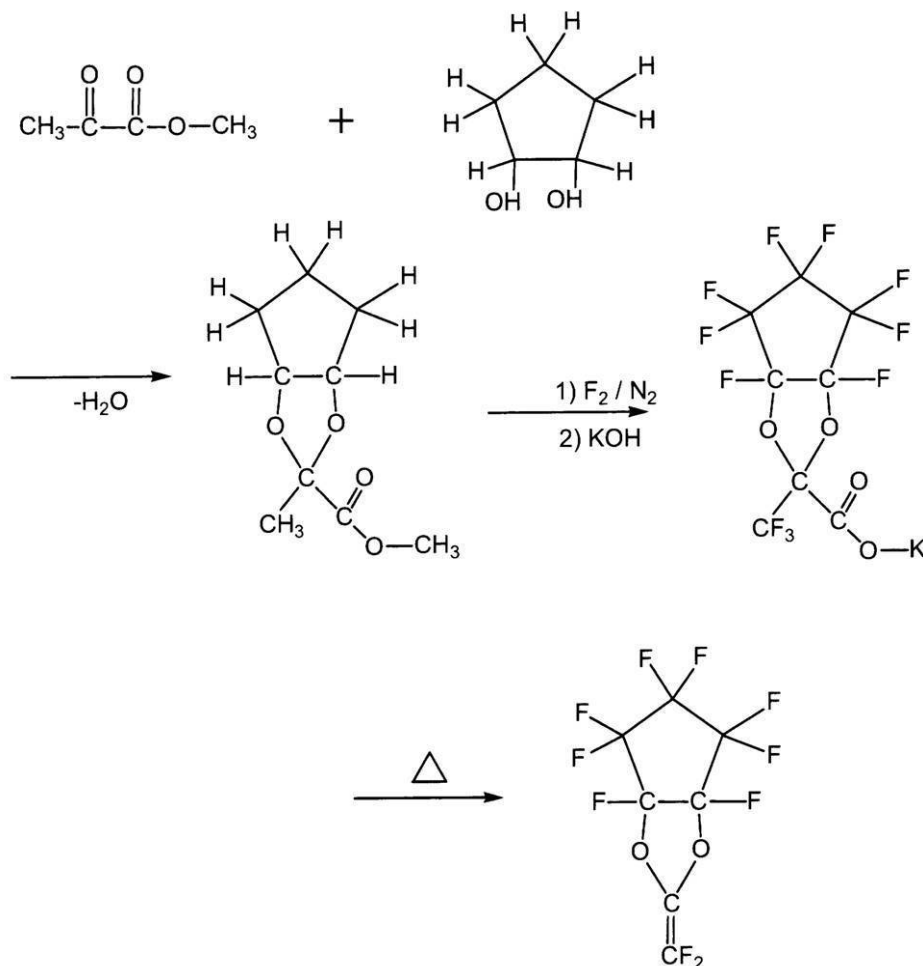
得られた 2 - メチル - 2 - メトキシカルボキシル - 4, 5 - シクロトリメチレン - 1, 3 - ジオキソランを実施例 1 と同様の方法で、F<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 流下で、フッ素溶媒 Fluorinert FC - 75 中においてフッ素化した。反応生成物を水酸化カリウムで処理することで、パーフルオロ - 2 - メチル - 2 - カルボン酸カリウム - 4, 5 - シクロトリメチレン - 1, 3 - ジオキソランを得た。このカリウム塩を減圧下 60 で加熱して乾燥した。収率は 82 % であった。乾燥したカリウム塩を、アルゴン流下、260 で分解した。粗生物を 85 で蒸留し、収率 79 % でパーフルオロ - 4, 5 - シクロトリメチレン - 2 - メチレン - 1, 3 - ジオキソランを得た。

【0080】

下記に実施例 7 の合成スキームの概略を示す。

【0081】

【化 15】



【0082】

10

20

30

40

50

## [ 実施例 8 ]

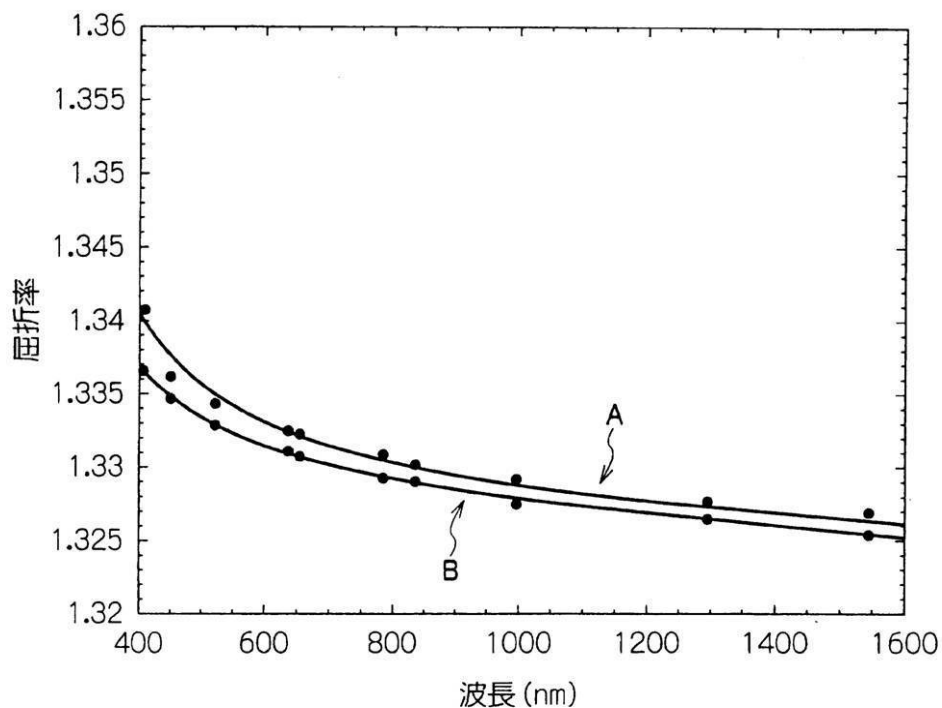
< パーフフルオロ - 4 , 5 - シクロトリメチレン - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキサランのポリマー化 >

実施例 5 得られたパーフルオロ - 4 , 5 - シクロトリメチレン - 2 - メチレン - 1 , 3 - ジオキサランの 20 g とパーフロロベンゾイルパーオキシドの 150 mg をガラスチューブに詰めた。以下、実施例 2 と同様の方法でポリマー化を行った。ポリマーは、透明で非晶質であった。ポリマーのガラス転移温度は、150 であった。

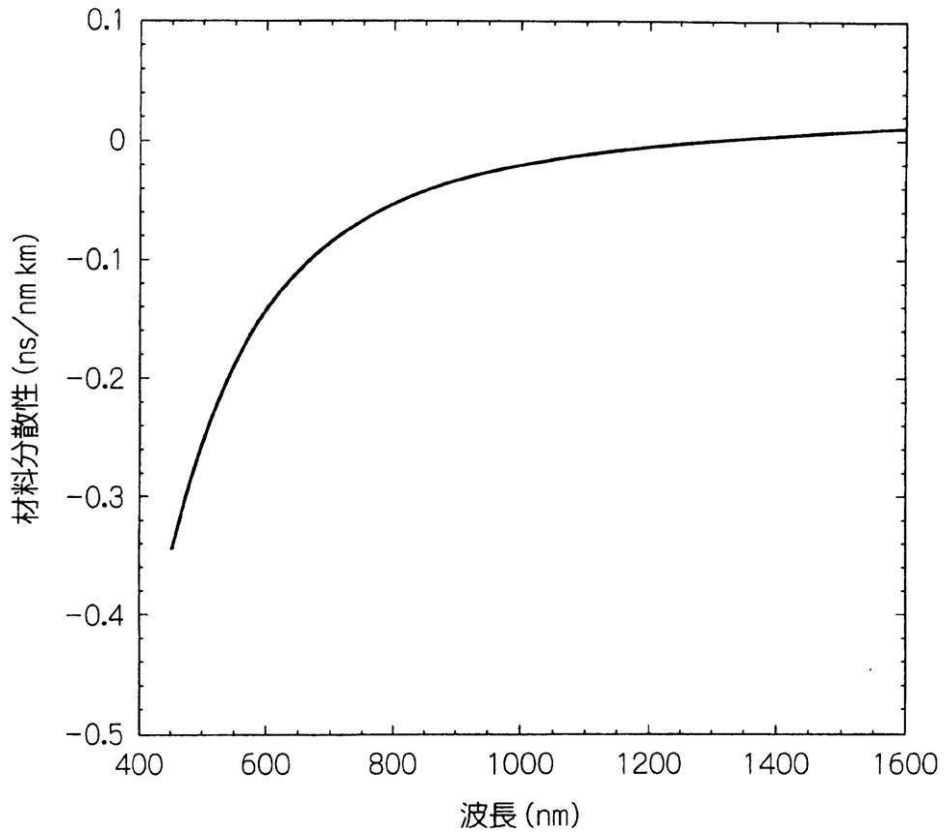
このように透明が高く非晶質であり、かつガラス転移温度が高いことから、得られたポリマーは、光学部材、電気部材等、広範な用途に利用し得る優れた材料となった。特に、光ファイバー、光導波路の用途に適した材料であった。

10

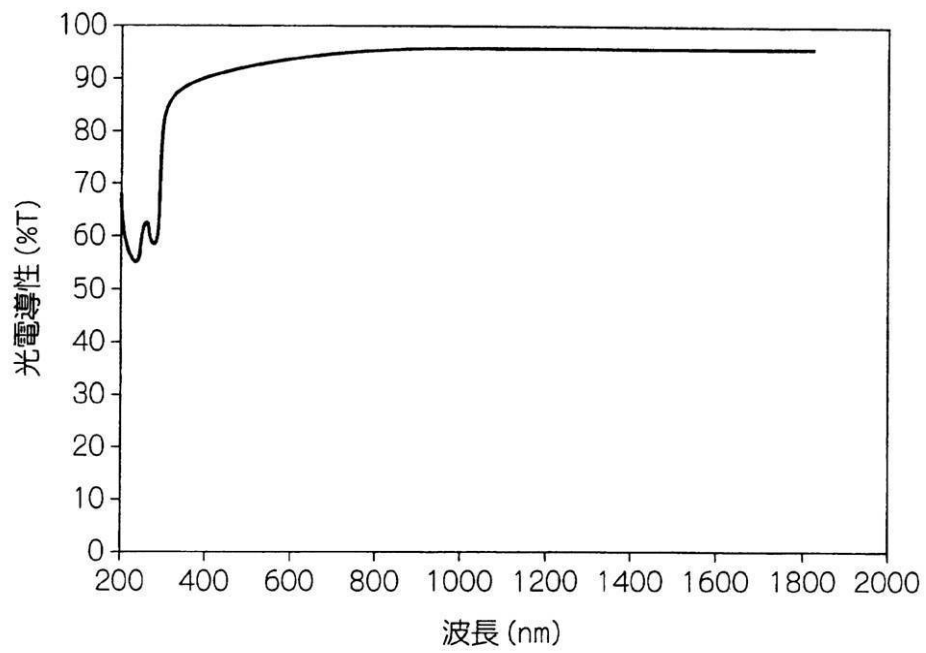
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小池 康博  
日本国神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町534-23

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特開平05-339255(JP,A)  
特開平10-031119(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
CA/REGISTRY(STN)

(54)【発明の名称】含フッ素1,3-ジオキサラン化合物の製造方法、含フッ素1,3-ジオキサラン化合物、含フッ素1,3-ジオキサラン化合物の含フッ素ポリマー、及び該ポリマーを用いた光学材料又は電気材料