

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157501

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月 3 日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 7 D 307/89

C 0 7 C 65/21

255/54

識別記号

Z

C

庁内整理番号

9356-4H

9357-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-340986

(22)出願日

平成 4 年(1992)11月30日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号

(72)発明者 佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 パーフルオロヘキサカルボン酸誘導体

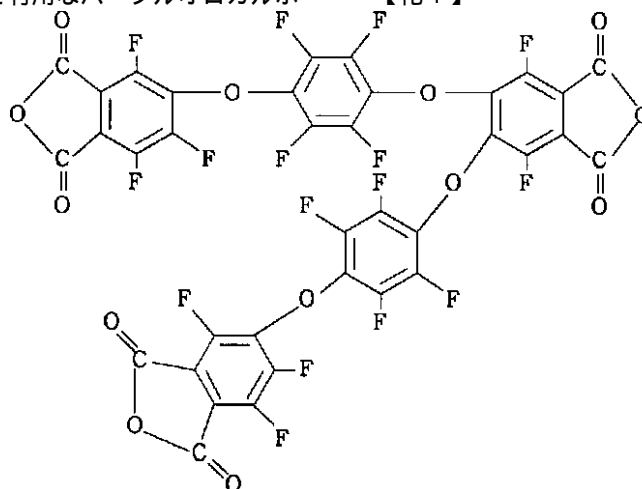
(57)【要約】

* ン酸三無水物及びその中間体を提供する。

【目的】 低複屈折で近赤外領域での光透過性に優れた
ポリイミドの合成原料として有用なパーフルオロカルボ*

【構成】 下記式(化1)：

【化1】



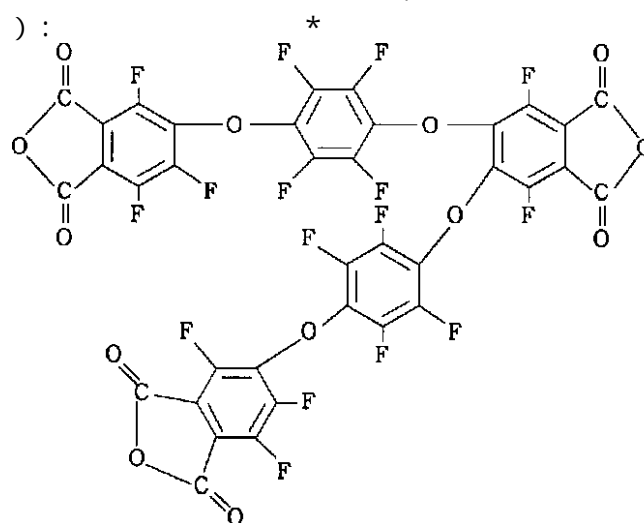
で表されるパーフルオロカルボン酸三無水物。その中間
体である相当する遊離のヘキサカルボン酸、及びトリフ

タロニトリル。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式（化 1）：

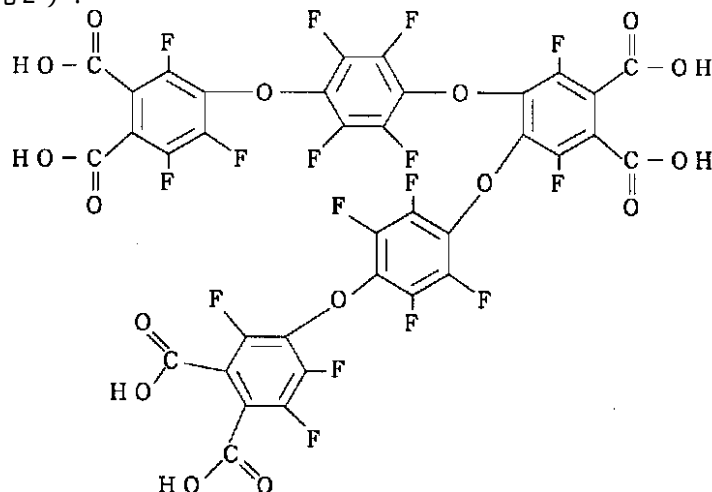
* 【化 1】



で表されるパーフルオロカルボン酸三無水物。

【化 2】

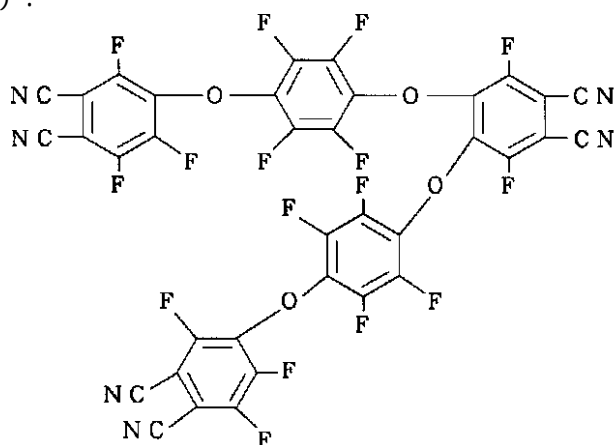
【請求項 2】 下記式（化 2）：



で表されるパーフルオロヘキサカルボン酸。

【化 3】

【請求項 3】 下記式（化 3）：



で表されるパーフルオロトリフタロニトリル。

【発明の詳細な説明】

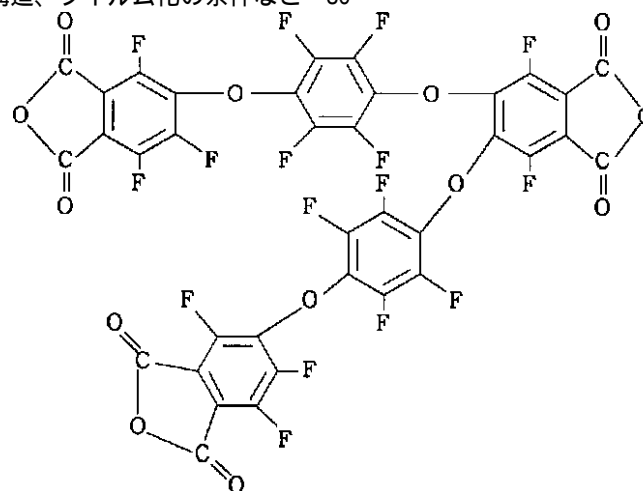
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パーフルオロカルボン酸三無水物に関し、該パーフルオロカルボン酸三無水物

は、フッ素化ポリイミド、フッ素化エポキシ樹脂硬化物の合成原料として有用な化合物である。また本発明は、パーフルオロヘキサカルボン酸、及びパーフルオロトリフタロニトリルに関し、これらの化合物は、工業製品の中間体として有用な化合物である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】パーフルオロカルボン酸三無水物の利用分野の中で最も重要と考えられるものは、フッ素化ポリイミドの合成原料としての利用である。ポリイミドは耐熱性に優れているため宇宙・航空分野を中心に多く用いられてきている。最近では半導体プロセス温度に耐え得るなどの優れた耐熱性の特徴を利用し、電子部品の層間絶縁膜、多層配線板材料などにも利用されている。更に透明なポリイミドも開発され、今後は光学材料としての用途も広がるものと期待されている。光学材料としては透明化、低屈折率化が要求される。例えばマクロモレキュールス (Macromolecules)、第 2 4 巻、第 1 8 号、第 5 0 0 1 ~ 5 0 0 5 頁 (1 9 9 1) で示されているように本発明者らは、可視光領域における透明性、低屈折性を兼ね備えた新しいフッ素化ポリイミドを開発した。また特願平 3 - 2 3 5 0 2 0 号明細書で明らかにしているように更にフッ素化を押し進め炭素 - 水素結合をすべて炭素 - フッ素結合に置き換えた全フッ素化ポリイミドを開発した。この全フッ素化ポリイミドは近赤外領域での光透過性に極めて優れているポリイミドである。光学材料として要求されるもう一つの特性としては低複屈折性がある。例えばポリイミドを光導波路材料として使用する場合複屈折は特に問題になる。光導波路はコア層とクラッド層の屈折率を精密に制御して特定のモードの光を光の漏れを起こさず伝播しようとするものであるため、縦方向と横方向で屈折率が異なると大きな問題となる。一般にポリイミドは化学構造中に分極率異方性の大きなベンゼン環を多く含んでおり、フィルム形成時などにベンゼン環が一方向に配列し大きな複屈折を示す。複屈折の程度はポリイミドの化学構造、フィルム化の条件など^{* 30}



【 0 0 0 6 】で表される。また、本発明の第 2 の発明は、パーフルオロヘキサカルボン酸に関する発明であって、下記式 (化 2) :

* により大きく異なる。しかしポリイミド分子が一次的に結合している限り、複屈折は避けられないと考えられる。今後ポリイミドを光学材料として用いる場合この複屈折の低減化は大きな課題となる。これを解決する一つの方策として本発明者らは、一次的なポリイミド分子の中に三次元的な架橋構造を導入することを新たに発想した。このようなことが実現できればこれまでのポリイミドの特性を損なわずに複屈折を低減することも可能になると考えられる。特に炭素 - 水素結合を全く有しない全フッ素化ポリイミドや炭素 - 水素結合の少ないフッ素化ポリイミドで架橋構造を実現できれば近赤外領域で光透過性に優れ、しかも複屈折が小さい耐熱性光学材料が得られ、光通信用材料としての有用性は非常に大きなものになると期待できる。これを実現するためにはポリイミドの原料である酸二無水物、ジアミンの代りに官能基を三つ以上有する酸無水物やアミンを使用することが必要であるが、全フッ素化や多フッ素化の化合物でこのような化合物は知られていない。

【 0 0 0 3 】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明は低複屈折で近赤外領域での光透過性に優れたポリイミドの合成原料として有用なパーフルオロカルボン酸三無水物及びその中間体を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

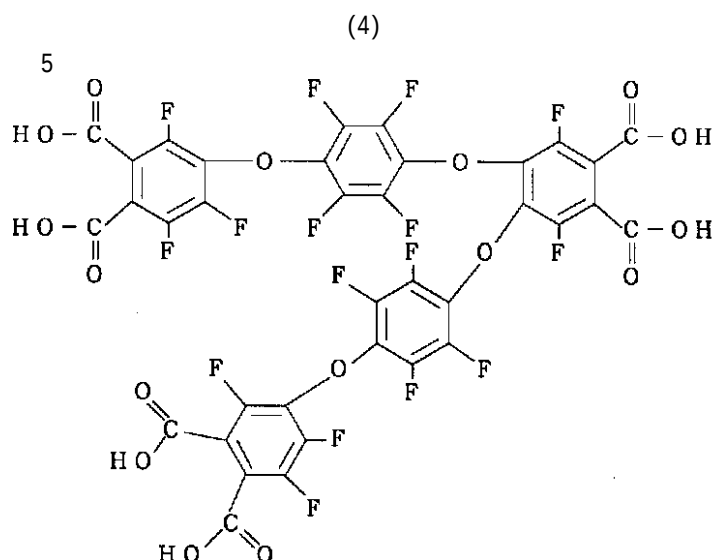
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第 1 の発明はパーフルオロカルボン酸三無水物に関する発明であって、下記式 (化 1) :

【 0 0 0 5 】

【 化 1 】

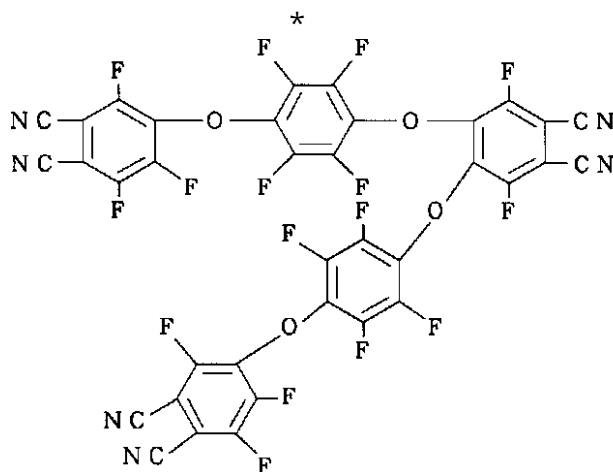
【 0 0 0 7 】

【 化 2 】



【 0 0 0 8 】で表される。また、本発明の第 3 の発明は、パーフルオロトリフタロニトリルに関する発明であって、下記式（化 3）：

* 【 0 0 0 9 】
【 化 3 】



【 0 0 1 0 】で表される。

【 0 0 1 1 】パーフルオロカルボン酸三無水物を得るため種々の検討を行った結果、テトラフルオロフタロニトリルとテトラフルオロヒドロキノン塩基存在下に反応させることにより他の生成物と共にパーフルオロカルボン酸三無水物の合成中間体の一つである式（化 3）で表されるパーフルオロトリフタロニトリルが得られ、更にこれを加水分解することにより式（化 2）で表されるパーフルオロヘキサカルボン酸が得られ、更にこれを脱水させることにより目的とする式（化 1）で表されるパーフルオロカルボン酸三無水物が得られることを見出した。

【 0 0 1 2 】この新規なパーフルオロカルボン酸三無水物は、パーフルオロヘキサカルボン酸を脱水閉環するか、パーフルオロトリフタロニトリルを加水分解と脱水閉環を一段階で行うことによって製造することができる。すなわち、パーフルオロヘキサカルボン酸を無水酢酸などの脱水剤で処理することにより目的とするパーフルオロカルボン酸三無水物が得られる。

【 0 0 1 3 】またパーフルオロトリフタロニトリルを加水分解する時に、例えば、高濃度の硫酸水溶液を用いて

30 約 1 8 0 以上の高温で処理することにより、一段階で目的とするパーフルオロカルボン酸三無水物が得られる。

【 0 0 1 4 】新規なパーフルオロヘキサカルボン酸はパーフルオロトリフタロニトリルを加水分解することによって製造することができる。本反応は、パーフルオロトリフタロニトリルのニトリル基を加水分解することによりパーフルオロヘキサカルボン酸を得るもので、加水分解の試薬としては通常のシアノ基の加水分解の試薬が使用できる。より好ましくは 5 0 wt % 以上の硫酸水溶液が好ましい。反応温度は 1 0 0 から 1 8 0 の範囲が好ましく、反応時間は硫酸水溶液の濃度、反応温度により異なるが、3 0 分間から 2 0 時間程度の範囲である。

40 【 0 0 1 5 】新規なパーフルオロトリフタロニトリルは、テトラフルオロフタロニトリルとテトラフルオロヒドロキノンを塩基の存在下に反応させることによって製造することができる。本反応は、実質的にテトラフルオロフタロニトリル、3 モルに対してテトラフルオロヒドロキノン、2 モルが使用される。反応溶媒は極性溶媒が好ましく、特に N , N - ジメチルホルムアミドや N , N - ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒が

好適である。また塩基としては、トリエチルアミンなどの第三級アミンや金属塩が好適である。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明の化合物及びその製造方法について詳細に説明する。ただし、これらの実施例は本発明の実施を例証するためのものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0017】実施例 1

ナス型フラスコに式(化2)で表されるパーフルオロヘキサカルボン酸を 9.98 g (10 mmol) と無水酢酸を 20.4 g (200 mmol) 入れ、還流条件下 2 時間反応を行った。反応終了後フラスコを放冷して内容物を室温まで戻した。析出した白色固体をろ過した後乾燥して式(化1)で表されるパーフルオロカルボン酸三無水物を 4.87 g (収率 52%) 得た。

【0018】このものは赤外吸収スペクトルにおいて、原料であるパーフルオロヘキサカルボン酸において現れていた 2500 cm^{-1} から 3700 cm^{-1} のカルボン酸の水酸基に基づく吸収及び 1750 cm^{-1} 近辺のカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が消失し、代りに 1790 cm^{-1} と 1880 cm^{-1} に酸無水物特有のカルボニル基の吸収が現れた。またプロトン核磁気共鳴スペクトルでは重アセトン中、TMS を内部標準として測定した結果原料であるパーフルオロヘキサカルボン酸に現れていたカルボン酸の水素に基づくシグナルが消失し、シグナルは全く観測されなかった。またフッ素核磁気共鳴スペクトルでは重アセトン中、 CFCl_3 を内部標準として測定した結果、5本のシグナルが観測され、その積分比は 8 : 2 : 2 : 2 : 2 であった。また元素分析において計算値が炭素 : 45.79% であるのに対して実測値は炭素 : 45.88% であり、よく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は式(化1)で示されるパーフルオロカルボン酸三無水物であることを確認した。

【0019】実施例 2

ナス型フラスコに式(化3)で表されるパーフルオロトリフタロニトリルを 8.84 g (10 mmol) と 60% 硫酸を 35 ml を加え、150 で 5 時間かくはんした。室温まで放冷した後析出した白色固体をろ過し、純水で十分洗浄した。真空下 60 で乾燥して式(化2)で表されるパーフルオロヘキサカルボン酸を 2.63 g (収率 26%) 得た。

【0020】このものは赤外吸収スペクトルにおいて原料であるパーフルオロトリフタロニトリルにおいて現れていたシアノ基に基づく 2250 cm^{-1} の吸収が消失し、代りに 2500 cm^{-1} から 3700 cm^{-1} にカルボン酸の水酸基に基づく吸収及び 1750 cm^{-1} 近辺にカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が新たに現れた。またフッ素

核磁気共鳴スペクトルでは重ジメチルスルホキシド中、 CFCl_3 を内部標準として測定した結果、5本のシグナルが観測され、その積分比は 8 : 2 : 2 : 2 : 2 であった。また元素分析において計算値が炭素 : 43.31%、水素 : 0.61% であるのに対して実測値は炭素 : 43.28%、水素 : 0.62% であり、よく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は式(化2)で示されるパーフルオロヘキサカルボン酸であることを確認した。

【0021】実施例 3

三口フラスコにテトラフルオロフタロニトリルを 6.20 g (31 mmol) とテトラフルオロヒドロキノンを 3.64 g (20 mmol) 及び N, N - ジメチルホルムアミドを 20 ml 加えた。三口フラスコに塩カル管、温度計、滴下漏斗をセットし、内容物をかくはんしながらトリエチルアミンを 4.04 g (40 mmol)、滴下漏斗から 5 分間で滴下した。反応内容物の温度は 35 まで上昇した。滴下終了後そのまま 30 分間かくはんした後内容物を 600 ml の水中にあげたところ油状物質が析出した。そのまま放置したところ油状物質が固化した。これをろ過し、水で十分洗浄後乾燥した。これをベンゼンとヘキサンの混合溶媒で再結晶し、更にカラムクロマトにより精製した結果式(化3)で表されるパーフルオロトリフタロニトリルを 1.82 g (収率 21%) 得た。

【0022】このものは赤外吸収スペクトルにおいて、 2250 cm^{-1} にシアノ基に基づく吸収が見られた。またプロトン核磁気共鳴スペクトルでは重ジメチルスルホキシド中、TMS を内部標準として測定した結果全くシグナルが現れず水素は全く存在していないことが明らかとなった。フッ素核磁気共鳴スペクトルでは重ジメチルスルホキシド中、 CFCl_3 を内部標準として測定した結果、5本のシグナルが観測され、その積分比は 8 : 2 : 2 : 2 : 2 であった。また元素分析において計算値が炭素 : 48.89%、窒素 : 9.50% であるのに対して実測値は炭素 : 48.75%、窒素 : 9.56% であり、よく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は式(化3)で示されるパーフルオロトリフタロニトリルであることを確認した。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって新規なパーフルオロカルボン酸三無水物が提供され、このものは低複屈折・高光透過性ポリイミド用原料として有用である。また、新規なパーフルオロヘキサカルボン酸及びパーフルオロトリフタロニトリルが提供され、これらはパーフルオロカルボン酸三無水物の合成中間体として有用である。