

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2737871号

(45)発行日 平成10年(1998) 4月 8日

(24)登録日 平成10年(1998) 1月16日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 65/24

C 0 7 C 65/24

51/08

51/08

255/54

255/54

C 0 7 D 307/89

C 0 7 D 307/89

Z

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-207475
(62)分割の表示 特願平3-235020の分割
(22)出願日 平成3年(1991) 9月13日

(65)公開番号 特開平9-31014
(43)公開日 平成9年(1997) 2月4日
審査請求日 平成8年(1996) 8月6日
(31)優先権主張番号 特願平2-256843
(32)優先日 平2(1990) 9月28日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願平3-106552
(32)優先日 平3(1991) 4月12日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願平3-106554
(32)優先日 平3(1991) 4月12日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 000004226
日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(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
(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 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
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

審査官 脇村 善一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全フッ素化ポリイミド製造用のペルフルオロ芳香族化合物およびそれらの製造方法

1

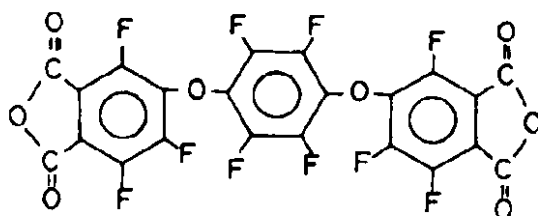
2

(57)【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 下記式(5)：

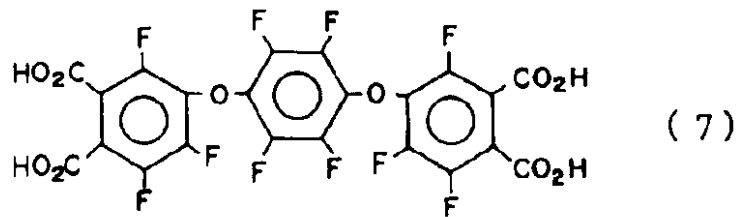
*



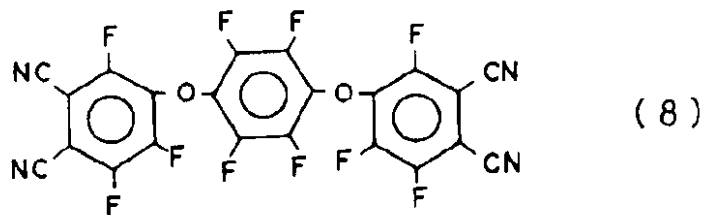
(5)

で表わされる 1, 4 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物。

【請求項2】 下記式(7)：
【化2】



で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン。 * 【請求項 3】 下記式 (8) :
*10 【化 3】



で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン。

【請求項 4】 請求項 2 中に記載の式 (7) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを脱水することを特徴とする請求項 1 中に記載の式 (5) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法。

【請求項 5】 請求項 3 中に記載の式 (8) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを硫酸中で加水分解と脱水反応を一段階で行うことを特徴とする請求項 1 中に記載の式 (5) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 3 中に記載の式 (8) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを加水分解することを特徴とする請求項 2 中に記載の式 (7) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法。

【請求項 7】 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存在下に反応させることを特徴とする請求項 3 中に記載の式 (8) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法。

【請求項 8】 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の金属塩とを反応させることを特徴とする請求項 3 中に記載の式 (8) で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフッ素化ポリイミド光学材料、特に光電子集積回路 (O E I C) や光電子混載実装配線板における光導波路の光学材料として使用可能な、近赤外光に対する透過損失の少ないフッ素化ポリイミド光学材料の主要構成要素として使用可能なフッ素化ポリイミド、その前駆体 (中間体) であるフッ素化ポリアミド酸の出発物質であるフッ素化テトラカルボン酸二無水物とその中間体ならびにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は、無機系の材料に比べて軽量であり、対衝撃性、加工性に優れ、取扱いが容易であるなどの特長を有しているため、これまでも光ファイバーやレンズ、光ディスク用基板など様々な光学用途に用いられてきた。プラスチックを O E I C や光電子混載実装配線板の光導波路など、光通信用の近赤外光を透過させる媒体として用いる場合、無機系の材料と比較してまず問題となるのは大きな光透過損失である。プラスチックにおける透過損失の原因には大きく分けて散乱と吸収の 2 つがあるが、通信用途に用いられる光の波長が今後、長波長域へ移る (0.85 μm から 1.0 μm ~ 1.7 μm へ) に従って、後者の原因、つまり分子構造に本質的な赤外振動の高調波吸収による損失が支配的となり、プラスチックの光通信用途への適用が困難となることが危惧されている。特にこれまで可視光用の光学材料として広く用いられてきたポリメチルメタクリレート (P M M A) やポリスチレン (P S) は、分子鎖内に 2 種類以上の炭素 - 水素結合 (C - H 結合) を有するため、その近赤外吸収スペクトルには、幅広く強度の大きな吸収ピークが複数存在している。この C - H 結合に起因する高調波吸収を長波長側へシフトさせ強度を低減させるには、重水素 (D) あるいはフッ素 (F) による分子内水素の置換が効果的であることが示されており、す

で PMMA や PS 中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料について基礎的な検討がなされている [例えば戒能俊邦、アプライド フィジクス レターズ (Appl. Phys. Lett.) 第 48 巻 (12) 757 頁 1986 年参照]。しかし、これらのプラスチック光学材料は、例えばシリコン基板上での OEIC 作製に必要なハンダ耐熱性 (260) を持たないため、OEIC 等に使用するには作製工程上の種々の工夫が必要となる。

【0003】一方、ポリイミド樹脂は一般的な熱分解開始温度が 400 以上とプラスチック中で最も高い耐熱性を持つものの一つとして知られており、光学材料への適用も最近検討され始めている [例えば H. Frank, J. D. Crow, SPIE vol. 651 Integrated Optical Circuit Engineering III pp. 102-107 (1986)、C. T. サリバン, SPIE 第 994 巻 92 頁 1988 年参照]。

【0004】また、透明性を改善した耐熱性材料としてヘキサフルオロイソプロピリデン基を含有する含フッ素ポリイミド樹脂コーティング材料 [Anne K. St. Clair and Wayne S. Slem, SAMPE Journal July/August pp. 28-33 (1985)] が検討され、光損失を低減するためヘキサフルオロイソプロピリデン基を主鎖に含有する含フッ素ポリイミド樹脂を用いた光導波路 [Rainer Reuter, Hilmar Franke, and Claudius Feger, Applied Optics, Vol. 27, No. 21 pp. 4565-4571 (1988)] が提案されている。

【0005】しかし、これまでに検討された含フッ素ポリイミドを含む全てのポリイミドは、分子鎖中にフェニル基の C-H 結合を有するため、近赤外域の吸収スペクトルには C-H 結合の伸縮振動の高調波あるいは C-H 結合の伸縮信号の高調波と変角振動の結合振動に由来するピークが存在している。このため、光通信波長域 (1.0 ~ 1.7 μm) の全域にわたって低い光損失が達成されることがない。

【0006】そこでこれらの水素をすべて重水素あるいはフッ素で置き換えることができれば光通信波長域における吸収損失は大きく低減するはずである。しかし全重水素化ポリイミドや全フッ素化ポリイミドはこれまでに合成例が報告されていない。また、全重水素化は C-D 結合の 3 次高調波が 1.5 μm 付近に存在するため、光通信波長全域での吸収ピーク低減には不十分である。

【0007】従って、通信波長全域における高い光透過性と耐熱性を同時に満足するプラスチック光学材料はこれまでに知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、種々の既存のポリイミドおよびポリイミド光学材料について、その赤外域、近赤外域の吸収スペクトルを測定し、近赤外域での光損失を算出するとともに、その原因について鋭意検討した。その結果、近赤外域で大きな光損失を引き起こす原因の第一は、アルキル基やフェニル環等における C-H 結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収であることが明らかとなった。

【0009】従って、本発明の目的は、全フッ素化ポリイミドの製造に使用できる出発物質である全フッ素化 (すなわち、炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む) テトラフルオロベンゼン二無水物およびその中間体ならびにそれらの製造方法を提供することにある。

【0010】

【0011】

【0012】

【0013】

【0014】

【0015】

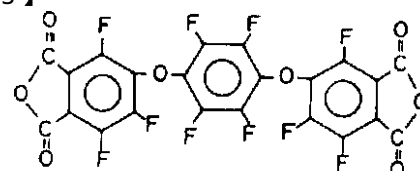
【0016】

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の第 1 の観点に従う化合物は下記式 (5) :

【0018】

【化 13】



(5)

【0019】で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物である。

【0020】

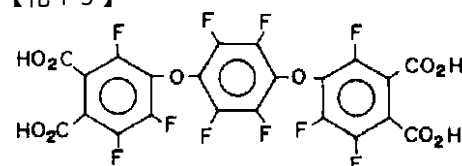
【0021】

【0022】

【0023】本発明の第 2 の観点に従う化合物は下記式 (7) :

【0024】

【化 15】



(7)

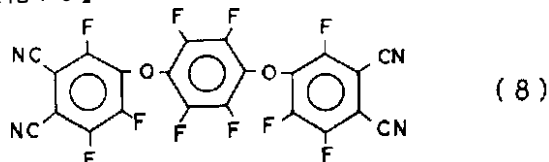
【0025】で表わされる 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベン

ゼンである。

【0026】本発明の第3の観点に従う化合物は下記式(8)：

【0027】

【化16】



【0028】で表わされる1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンである。

【0029】

【0030】

【0031】で表わされる1,4-ジフルオロピロメリット酸である。

【0032】本発明の第4の観点に従う式(5)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法は式(7)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを脱水することを特徴とする。

【0033】本発明の第5の観点に従う式(5)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法は式(8)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを硫酸中で加水分解と脱水反応を一段階で行うことを特徴とする。

【0034】本発明の第6の観点に従う式(7)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンの製造方法は式(8)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを加水分解することを特徴とする。

【0035】本発明の第7の観点に従う式(8)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンの製造方法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存在下に反応させることを特徴とする。

【0036】本発明の第8の観点に従う式(8)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンの製造方法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の金属塩とを反応させることを特徴とする。

【0037】

【0038】

【0039】

【0040】

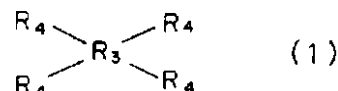
【発明の実施の形態】本発明のフッ素化テトラカルボン酸もしくはその酸二無水物および本発明の中間体から導かれるテトラカルボン酸二無水物は分子内にC-H結合を持たないので、これらを出発材料として用いて全フッ素化ポリイミドを製造することができる。この全フッ素化ポリアミドはアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての一価元素を例えば、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロフェノキシ基等のC-H結合をまったく持たない基のいずれかとし、繰り返し単位内にC-H結合を持たない構造とすることによって、近赤外域での最大の光損失原因であるC-H結合に基づく振動吸収を無くし、またイミド結合を主鎖構造に導入してポリイミドとすることによって、光電子集積回路を作製する上での十分な耐熱性(260以上)を持たせている。この全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、光通信波長域での光透過損失率が極めて小さい。

【0041】全フッ素化ポリイミドの一般的な特徴としては耐熱性、近赤外域における光透過性の他に、低誘電率、低屈折率、低吸水性、撥水・撥油性、低摩耗性、高酸素透過性、溶媒溶解性などが考えられる。よってこれらの特徴を生かした電気、電子材料、膜材料、繊維材料、摺動材料などへの適用も可能である。

【0042】全フッ素化ポリイミドの調製に出発物質として使用できるペルフルオロ芳香族化合物は下記一般式(1)

【0043】

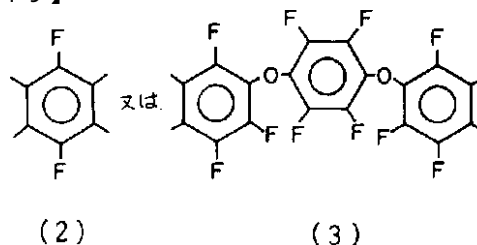
【化18】



【0044】(式中R₃は下記式(2)または(3))

【0045】

【化19】



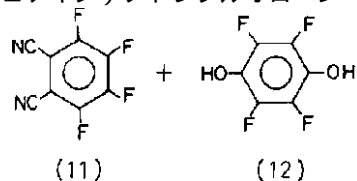
【0046】で表わされる四価のペルフルオロ芳香族基を示し、4個のR₄はすべてカルボキシル基を表わすか、またはすべてシアノ基を示し、あるいは二組の隣接する2個のR₄同士が結合してそれぞれ下式(4)

【0047】

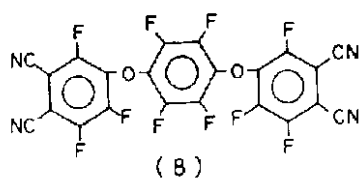
【化20】



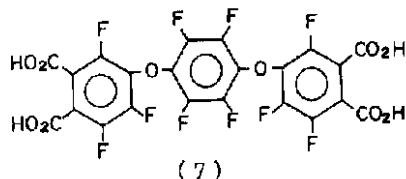
【0048】で表わされる二価の基を示し、 R_3 がすべてシアノ基を示すときは R_3 は式(3)で表わされる基のみを示す)で表わされる化合物である。上記一般式(1)のペルフルオロ芳香族化合物には、具体的には、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベン*



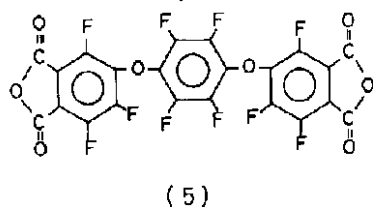
↓ 縮合



↓ 加水分解



↓ 脱水



*ゼン、1,4-ジフルオロピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンが含まれる。これらの化合物は下記の反応工程式-1または-2に従って合成される。

【0049】反応工程式-1

【0050】

【化21】

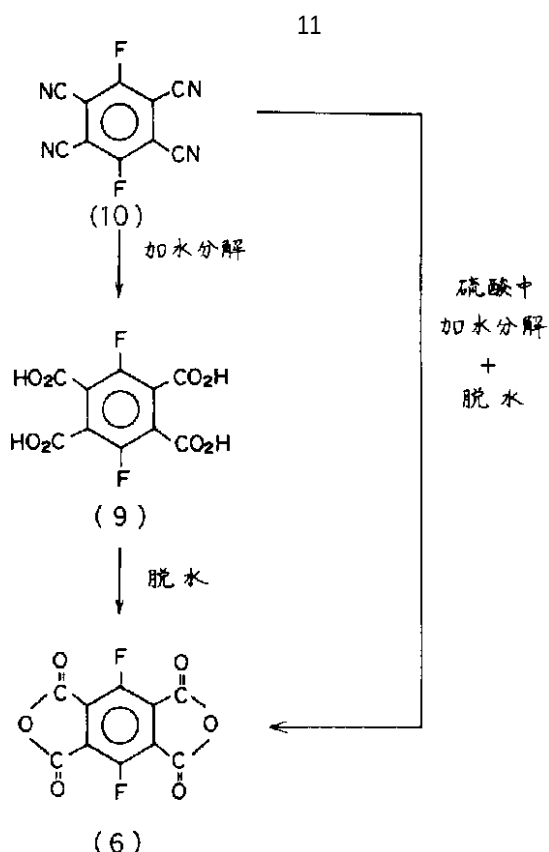


硫酸中
加水分解
+
脱水

【0051】反応工程式-2

【0052】

【化22】



【0053】すなわち反応工程式 - 1において、式(11)のテトラフルオロフタロニトリルと式(12)のテトラフルオロヒドロキノン(または式(12a)のその金属塩、例えば二ナトリウム塩等)を塩基(トリメチルアミン等)の存在下に反応(極性溶媒中0~5で30分間)させることにより、式(8)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを得る。これを加水分解(60%硫酸中、150で15時間)することにより式(7)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを得る。生成物を脱水(無水酢酸中、還流条件下、2時間)して、式(5)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物を得る。式(8)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを80%硫酸中で加熱(200、2時間)することにより一段階で加水分解と脱水を行い、式(5)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物を合成することもできる。

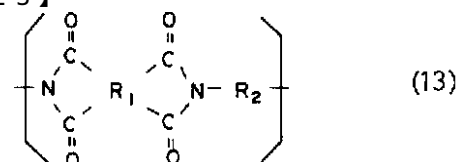
【0054】上記反応工程式 - 2において、式(10)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを加水分解(60%硫酸中、150で15時間)して式(9)の1,4-ジフルオロピロメリット酸を得る。これを脱水(無水酢酸中、還流条件下、2時間)して、式(6)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸を合成する。式(10)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを80%硫酸中で加熱(200で2時間)することによ

り一段階で加水分解と脱水を行って式(6)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸を合成してもよい。

【0055】ペルフルオロ芳香族化合物は下記一般式(13)：

【0056】

【化23】

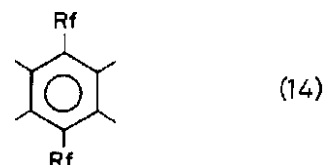


【0057】(式中R₁は4価の有機基、R₂は2価の有機基を示し、R₁およびR₂に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位からなる。全フッ素化ポリイミドの製造において出発物質の一つとして使用することができる。

【0058】R₁で示される4価の有機基としては下記一般式(14)：

【0059】

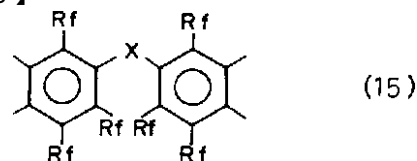
【化24】



【0060】(式中R_fはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基またはペルフルオロフェノキシ基を示す)で表わされる構造であるか、あるいは下記一般式(15)：

【0061】

【化25】



【0062】(式中R_fはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を表わし、Xは単なる原子価結合、

-O-, -CO-, -SO₂-, -S-, -R_f'-,

-(OR_f')_n-, -(R_f'O)_n-, または -(OR_f'O)_n-

(式中R_f'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすか、あるいはXとこれに隣接する二つのR_fはそれらが結合している炭素原子とともに飽和もしくは不飽和の5または6員環でOもしくはSから選ばれた最大2個のヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成するか、またはベンゼン縮合環の共有辺を表わす)で表わさ

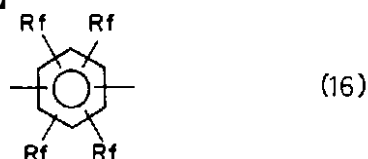
れる構造であるのが好ましい。さらに好ましくはXは単なる原子価結合、

-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')_n-、-(Rf'O)_n-、または-(ORf'O)_n-
(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わす。

【0063】R₂で示される2価の有機基としては下記一般式(16)：

【0064】

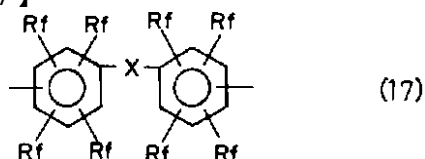
【化26】



【0065】(式中Rfはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリーレン基、ペルフルオロアルコキシ基またはペルフルオロフェノキシ基を示す)で表わされる構造であるか、または下記一般式(17)：

【0066】

【化27】



【0067】(式中Rfはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリーレン基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を表わし、Xは単なる原子価結合、

-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')_n-、-(Rf'O)_n-、または-(ORf'O)_n-
(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすか、あるいはXとこれに隣接する二つのRfはそれらが結合している炭素原子とともに飽和もしくは不飽和の5または6員環でOもしくはSから選ばれた最大2個のヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成するか、またはベンゼン縮合環の共有辺を表わす)で表わされる構造であるのが好ましい。さらに好ましくはXは単なる原子価結合、

-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')_n-、-(Rf'O)_n-、または-(ORf'O)_n-
(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わす。

【0068】上記一般式(14)~(17)において、ペルフルオロアルキル基としては、好ましくは炭素数1~4を有するものであり、トリフルオロメチル基、ペン

タフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等が例示される。

【0069】ペルフルオロアリーレン基としてはペンタフルオロフェニル基等が例示される。

【0070】ペルフルオロアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~4のものであり、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ノナフルオロブトキシ基等が例示される。

【0071】ペルフルオロアルキレン基としては、好ましくは炭素数1~4であり、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、オクタフルオロブチレン基等が例示される。

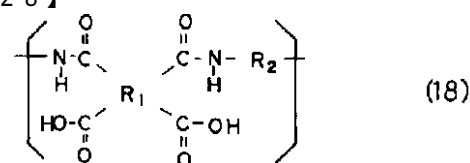
【0072】ペルフルオロアリーレン基としてはテトラフルオロフェニレン基、オクタフルオロビフェニレン基等が例示される。

【0073】上記の式(15)または(17)において、Xとこれに隣接する二つのRfとそれらが結合している炭素原子とが環を形成する場合は、この環を含む縮合環骨格の例はアントラセン骨格、フェナントレン骨格、ビフェニレン骨格、ジベンゾフラン骨格、アントラキノ骨格、アントロン骨格、フェノキサチン骨格、チアントレン骨格、ジゾベンゾ[b,e]1,4-ジオキサン骨格等である。Xとこれに隣接する二つのRfとそれらが結合している炭素原子とがベンゼン縮合環の共有辺を表わすときは式(15)または(17)で表わされる環の骨格はナフタレン骨格である。

【0074】上記一般式(13)で表わされる全フッ素化ポリイミドは下記一般式(18)：

【0075】

【化28】



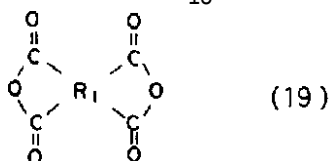
【0076】(式中R₁ およびR₂ は上記と同じ意味を持つ)で表わされるポリアミド酸を加熱閉環することによって調製できる。この加熱処理は通常空气中好ましくは窒素雰囲気中70~350℃で2~5時間加熱することにより行う。好ましい条件は窒素雰囲気中70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、300℃で1時間である。

【0077】前駆体として使用される上記一般式(18)の全フッ素化ポリアミド酸は新規化合物であり、下記式(19)：

【0078】

【化29】

15

H₂N - R₂ - NH₂

(式中R₂ は上記と同じ意味を持つ) で表わされるジアミンとを反応させることによって調製される。

【0080】上述の全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸を製造する時に使用する、本発明のペルフルオロ芳香族化合物に含まれる全フッ素化テトラカルボン酸またはその酸二無水物以外の、テトラカルボン酸またはその誘導体としては、分子内の炭素に結合する一価元素あるいは一価の官能基のすべてを、例えば、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロフェノキシ基等のC - H結合をまったく持たない基のいずれかとしたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸ならびにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。

【0081】1 - トリフルオロメチル - 4 - フルオロピロメリット酸、1, 4 - ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1 - ペンタフルオロメチル - 4 - フルオロピロメリット酸、1 - ペンタフルオロエチル - 4 - トリフルオロメチルピロメリット酸、1, 4 - ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェニル - 4 - フルオロピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェニル - 4 - トリフルオロメチルピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェニル - 4 - ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1, 4 - ジ(ペンタフルオロフェニル)ピロメリット酸、1 - トリフルオロメトキシ - 4 - フルオロピロメリット酸、1 - トリフルオロメトキシ - 4 - トリフルオロメチルピロメリット酸、1 - トリフルオロメトキシ - 4 - ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1 - トリフルオロメトキシ - 4 - ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1, 4 - ジ(トリフルオロメトキシ)ピロメリット酸、1 - ペンタフルオロエトキシ - 4 - フルオロピロメリット酸、1 - ペンタフルオロエトキシ - 4 - トリフルオロメチルピロメリット酸、1 - ペンタフルオロエトキシ - 4 - ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1 - ペンタフルオロエトキシ - 4 - ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1 - ペンタフルオロエトキシ - 4 - トリフルオロメトキシピロメリット酸、1, 4 - ジ(ペンタフルオロエトキシ)ピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェノキシ - 4 - フルオロピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェノキシ - 4 - トリフルオロメチルピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェノキシ - 4 - ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェノキシ - 4 - ペンタフルオ

16

* 【0079】(式中R₁ は上記と同じ意味を持つ) で表わされるテトラカルボン酸二無水物またはそのテトラカルボン酸、あるいはその酸塩化物またはエステル化物と、下記一般式(20)

(20)

ロフェニルピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェノキシ - 4 - トリフルオロメトキシピロメリット酸、1 - ペンタフルオロフェノキシ - 4 - ペンタフルオロエトキシピロメリット酸、1, 4 - ジ(ペンタフルオロフェノキシ)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ - 3, 3', 4, 4' - ペンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルホン、ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルフィド、ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロエタン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロベンゼン、3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル - 3', 4' - ジカルボキシトリフルオロフェノキシジフルオロメタン、ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ジフルオロメタン、1, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロエタン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシ - テトラフルオロナフタレン、2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシ - ヘキサフルオロアントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシ - ヘキサフルオロフェナントレン、2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシ - テトラフルオロビフェニレン、2, 3, 7, 8 - テトラカルボキシ - テトラフルオロジベンゾフラン、2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシ - テトラフルオロアントラキノン、2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシ - ペンタフルオロアントロン、2, 3, 7, 8 - テトラカルボキシ - テトラフルオロフェノキサチン、2, 3, 7, 8 - テトラカルボキシ - テトラフルオロチアントレン、2, 3, 7, 8 - テトラカルボキシ - テトラフルオロジベンゾ[b, e] 1, 4 - ジオキサソ、等; 対応する酸二無水物; 対応する酸塩化物; 対応するエステル化物、例えばメチルエステル、エチルエステル等。

【0082】これらのうち好ましいのは1, 4 - ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物である。

【0083】この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にペルフルオロアルキル基を導入した全フッ素化酸

二無水物である 1, 4 - ジ (トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、1, 4 - ジ (ペンタフルオロエチル) ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特開平 2 - 15084 号に記載されている。

【0084】その他の化合物も例えばブランデリクラ (アメリカ化学会高分子予稿集第 28 巻 1 号 88 - 89 頁 1987 年) [D. Brandelik, W. A. Feld, ACS Polymer Preprint, 28 (1), 88 - 89 (1987)] の合成方法、F. E. ロジェースら [米国特許第 3, 356, 648 号および同第 3, 959, 350 号明細書] の合成方法、J. P. クリッチレーら [J. P. Critchley, P. A. Granttan, M. A. White, J. S. Pippett, J. Polym. Sci. A - 1, 10, 1789 - 1807 (1972)] の合成方法等あるいは後記実施例に示した 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法と同様の方法またはそれらに準じて合成することができる。

【0085】また、全フッ素化ポリイミドの製造において、本発明のペルフルオロ芳香族化合物に含まれる、またはこれらの化合物から誘導される全フッ素化テトラカルボン酸もしくはその酸二無水物とともに用いることのできるジアミンの例としては、アミノ基を除き分子内の炭素に結合する一価元素あるいは一価の官能基のすべてを、例えば、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロフェノキシ基等の C - H 結合をまったく含まない基のいずれかとしたものであればどのようなものでもよく、次のようなものが挙げられる。

【0086】テトラフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、テトラフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、テトラフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、ヘキサフルオロ - 1, 5 - ジアミノナフタレン、ヘキサフルオロ - 2, 6 - ジアミノナフタレン、3 - トリフルオロメチル - トリフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、4 - トリフルオロメチル - トリフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、2 - トリフルオロメチル - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、4 - トリフルオロメチル - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、5 - トリフルオロメチル - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2 - トリフルオロメチル - トリフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、3, 4 - ビス (トリフルオロメチル) - ジフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) - ジフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、2, 4 - ビス (トリフルオロメチル) - ジフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、4, 5 - ビス (トリフルオロメチル) - ジフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - ジフルオロ - 1, 3 - フェニレンジ

アミン、2, 3 - ビス (トリフルオロメチル) - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、3, 4, 5 - トリス (トリフルオロメチル) - フルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、3, 4, 6 - トリス (トリフルオロメチル) - フルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、2, 4, 5 - トリス (トリフルオロメチル) - フルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2, 4, 6 - トリス (トリフルオロメチル) - フルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、4, 5, 6 - トリス (トリフルオロメチル) - フルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、テトラキス (トリフルオロメチル) - 1, 2 - フェニレンジアミン、テトラキス (トリフルオロメチル) - 1, 3 - フェニレンジアミン、テトラキス (トリフルオロメチル) - 1, 4 - フェニレンジアミン、3 - ペンタフルオロエチル - トリフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、4 - ペンタフルオロエチル - トリフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、2 - ペンタフルオロエチル - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、4 - ペンタフルオロエチル - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、5 - ペンタフルオロエチル - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2 - ペンタフルオロエチル - トリフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、3 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、4 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、2 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、4 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、5 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、3, 3' - ジアミノ - オクタフルオロビフェニル、3, 4' - ジアミノ - オクタフルオロビフェニル、4, 4' - ジアミノ - オクタフルオロビフェニル、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノヘキサフルオロビフェニル、3, 3' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノヘキサフルオロビフェニル、ビス (3 - アミノ - テトラフルオロフェニル) エーテル、3, 4' - ジアミノ - オクタフルオロビフェニルエーテル、ビス (4 - アミノ - テトラフルオロフェニル) エーテル、3, 3' - ジアミノ - オクタフルオロベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - オクタフルオロベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - オクタフルオロベンゾフェノン、ビス (3 - アミノ - テトラフルオロフェニル) スルホン、3, 4' - ジアミノ - オクタフルオロビフェニルスルホン、ビス (4 - アミノ - テトラフルオロフェニル) スルホン、ビス (3 - アミノ - テトラフルオロフェニル) スルフィド、3, 4' - ジアミノ - オクタフルオロビフェニルスルフィド、ビス (4 - アミノ - テトラフルオロフェニル) スルフィ

ド、ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1,2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)テトラフルオロエタン、2,2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-ドデカフルオロ-p-テルフェニル、4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ-4'-アミノ-テトラフルオロフェニル-ジフルオロメタン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ジフルオロメタン、1,2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-テトラフルオロエタン、2,2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-テトラフルオロベンゼン、2,6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2,6-ジアミノ-オクタフルオロアントラセン、2,7-ジアミノ-オクタフルオロフェナントレン、2,6-ジアミノ-ヘキサフルオロピフェニレン、2,7-ジアミノ-ヘキサフルオロジベンゾフラン、2,6-ジアミノ-ヘキサフルオロアントラキノン、2,6-ジアミノ-オクタフルオロアントロン、2,7-ジアミノ-ヘキサフルオロフェノキサチン、2,7-ジアミノ-ヘキサフルオロチアントレン、2,7-ジアミノ-テトラフルオロジベンゾ[*b, e*]1,4-ジオキサン、等。

【0087】これらの化合物のうちテトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-オクタフルオロ-ピフェニルは市販品として入手することができる。

【0088】その他の化合物は、例えば、I. L. Knunyants, G. G. Yakobson, "Synthesis of Fluoroorganic Compounds" Springer-Verlag, Berlin (1985) の合成方法、L. S. コブリナ [L. S. Kobrina, G. G. Furin, G. G. Yakobson, Zh. Obshch. Khim. 38, 514 (1968)] の合成方法、G. G. フリンら [G. G. Furin, S. A. Krupoder, G. G. Yakobson, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. Nauk vyp. 5 146 (1976)] の合成方法、Y. コバヤシら [Y. Kobayashi, I. Kumadaki, Tetrahedron Lett. 47, 4095-4096 (1969)] の合成方法、F. E. ロジャースら [米国特許第3,356,648号および同第3,959,350号明細書] の合成方法等を同様にしてまたはこれらに準じて合成することができる。

【0089】全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、一般的にはN-メチ

ル-4-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で上記の全フッ素化テトラカルボン酸、その酸無水物もしくは酸塩化物、エステル化物等の反応性誘導体と全フッ素化ジアミンとを反応させることから成る。反応は、通常、乾燥窒素雰囲気において、室温で7日以上行われる。ジアミンまた全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数の全フッ素化ジアミン、全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等を混合して用いる場合がある。その場合は、複数または単一の全フッ素化ジアミンのモル数の合計と複数または単一の全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等のモル数の合計が等しいかほぼ等しくするようにする。前述の全フッ素化ポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は5~40重量%(10~25重量%であることが好ましい)、また前記ポリマー溶液の回転粘度(25)は、50~500ポアズであることが好適である。

【0090】全フッ素化ポリイミドのフィルム製造法としては、通常のポリイミドフィルムの製造法が使用できる。例えば全フッ素化ポリアミド酸溶液を、アルミ板上にスピンコートし、窒素雰囲気下で70 から350まで段階的に加熱(70 20時間、160 1時間、250 30分、350 1時間)し、イミド化する。その後、このアルミ板を10%塩酸に浸しアルミ板を溶解することによって、全フッ素化ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0091】

【実施例】以下、実施例により、全フッ素化ポリアミド酸、全フッ素化ポリイミドの出発物質である本発明のペルフルオロ芳香族化合物について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

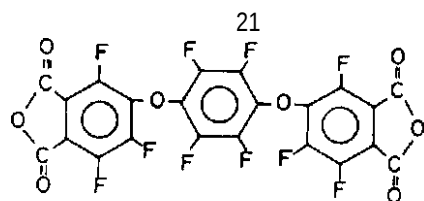
【0092】下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、および非対称伸縮振動による特性吸収から行った。また、光透過性は紫外-可視吸収スペクトルを測定することで行った。

【0093】なお、参考例において全フッ素化ポリアミド酸および全フッ素化ポリイミドの合成に用いた化合物の略語と化学式を以下に示す。

【0094】10FEDA: 1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物

【0095】

【化30】

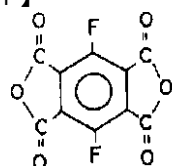


(5)

【0096】P2FDA：1，4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物

【0097】

【化31】

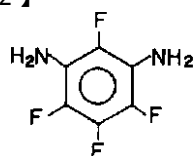


(6)

【0098】4FMPD：テトラフルオロ - 1，3 - フェニレンジアミン

【0099】

【化32】

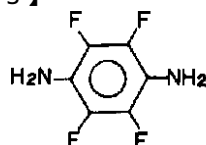


(21)

【0100】4FPPD：テトラフルオロ - 1，4 - フェニレンジアミン

【0101】

【化33】

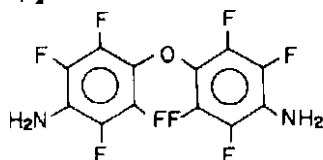


(22)

【0102】8FODA：ビス(4 - アミノ - テトラフルオロフェニル) エーテル

【0103】

【化34】

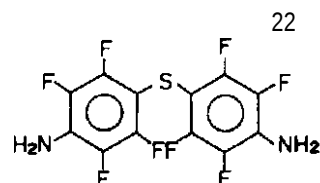


(23)

【0104】8FSDA：ビス(4 - アミノ - テトラフルオロフェニル) スルフィド

【0105】

【化35】



(24)

【0106】なお、10FEDA，P2FDAは本発明にかかる新規化合物である。

【0107】例1（実施例）

- ナス型フラスコに式(7)の1，4 - ビス(3，4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン6.18g(10mmol)と無水酢酸20.4g(0.2mol)を入れ、還流条件下で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に戻した。析出した白色固体をろ過した後、乾燥して5.25g[1，4 - (3，4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物として収率90%]の生成物を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1，4 - ビス(3，4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンにおいて現れていた2500cm⁻¹から3700cm⁻¹のカルボン酸の水酸基に基づく吸収および1750cm⁻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、かわりに1880cm⁻¹と1790cm⁻¹に酸無水物特有のカルボニル基の吸収が現れた。また重ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)を溶媒として用い、テトラメチルシラン(TMS)を内部基準としてプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定した結果、1，4 - ビス(3，4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンで現れていたカルボン酸の水素に基づくシグナル(13.2ppm)が消失し、シグナルは全く現れなかった。同様にDMSO-d₆を溶媒として用い、CFCl₃を内部基準としてフッ素核磁気共鳴スペクトル(¹⁹F-NMR)を測定した結果、4本のシグナルが観測され、その積分比は高磁場側から4:2:2:2であった。また、元素分析においては計算値が炭素;45.39%であるのに対し、実測値は炭素;45.18%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目的の式(5)の1，4 - ビス(3，4 - ジカルボキシフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物であることを確認した。

【0108】例2（実施例）

- ナス型フラスコに式(8)の1，4 - ビス(3，4 - ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを5.42g(10mmol)と80%硫酸10mlを入れ、200℃で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、素早く純水で洗浄した後、乾燥して5.06g[1，4 - ビス(3，4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物として収率87%]の生成物を得た。例1と同様にして

23

生成物が目的とする式(5)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物であることを確認した。

【0109】例3(実施例)

ナス型フラスコに式(8)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを5.42g(10mmol)と60%硫酸を10ml加え、150℃で15時間撹拌した。反応終了後フラスコを室温まで放置した後、析出した白色固体をろ過し純水で十分洗浄した。真空下100℃で乾燥して、白色生成物を5.62g[1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンとして収率91%]を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン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、かわりに 2500 cm^{-1} から 3700 cm^{-1} にかけてのカルボン酸の水酸基に基づく吸収および 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 $^1\text{H-NMR}$ では重ジメチルスルホキシド中、TMSを内部基準として測定した結果13.2ppmにカルボン酸の水素に基づくシグナルが現れた。また $^{19}\text{F-NMR}$ ではDMSO- d_6 中、CFCl $_3$ を内部基準として測定した結果、4本のシグナルが観測され、その積分比は高磁場側から4:2:2:2であった。また、元素分析においては計算値が炭素;42.74%、水素;0.65%であるのに対し実測値は炭素;42.50%、水素;0.63%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目的の式(7)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンであることが確認された。

【0110】例4(実施例)

三角フラスコに式(11)のテトラフルオロフタロニトリルを4.0g(20mmol)と式(12)のテトラフルオロハイドロキノン 0.91 g (5 mmol) およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を20ml加えた。この混合物の入った三角フラスコを氷水浴中に漬け混合物を0~5℃に保った。この混合物にトリエチルアミン 1.01 g (10 mmol) を10分間かけて滴下し、その温度で20分間撹拌した後、さらに室温で30分間撹拌した。内容物を0.2リットルの希塩酸中にあけたところ油状物質が下層に析出した。油状物質を分離した後、水で洗浄し乾燥した。このものをメタノールで再結晶し、 1.12 g の生成物[1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンとして収率41%]を得た。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。DMSO- d_6 を溶媒として用いTMSを内部基準として $^1\text{H-NMR}$ を測定した

24

ところ、シグナルは全く観測されず、水素は存在しないことが明らかとなった。また、DMSO- d_6 を溶媒として用いCFCl $_3$ を内部基準として $^{19}\text{F-NMR}$ を測定した結果、4本のシグナルが観測され、その積分比は高磁場側から4:2:2:2であった。また元素分析においては計算値が炭素;48.69%、窒素;10.33%であるのに対し、実測値は炭素;48.83%、窒素;10.21%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目的の式(8)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンであることが確認された。

【0111】例5(実施例)

三角フラスコに式(11)のテトラフルオロフタロニトリルを40.0g(0.2mol)とN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を0.1リットル加えた。この混合物の入った三角フラスコを氷水浴中に漬け、混合物を0~5℃に保った。次にこの混合物に式(12a)のテトラフルオロハイドロキノンの二ナトリウム塩 11.3 g (0.05 mol) を10分間かけて加えた。その温度で20分間撹拌し、さらに室温で30分間撹拌した。その後の処理および生成物の固定は実施例4と同様に行い、 14.6 g (収率54%)の式(8)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを得た。

【0112】例6(参考例)

ナス型フラスコに式(9)の1,4-ジフルオロピロメリット酸を 2.90 g (10 mmol) と無水酢酸を 10.2 g (0.2 mol) 入れ、還流条件下で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、後乾燥して 1.82 g (1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸として収率72%)の生成物を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1,4-ジフルオロピロメリット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および 1750 cm^{-1} 付近のカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が消失し、かわりに 1850 cm^{-1} と 1800 cm^{-1} に酸無水物特有のカルボニル基の吸収が現れた。DMSO- d_6 を溶媒として用いTMSを内部基準として $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、シグナルは全く観測されず、水素は存在しないことが明らかとなった。また、DMSO- d_6 を溶媒として用いCFCl $_3$ を内部基準として $^{19}\text{F-NMR}$ を測定した結果、 -118.7 ppm に一重線が観測された。元素分析においては計算値が炭素;47.27%であるのに対し、実測値は炭素;47.38%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目的の式(6)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸であることを確認した。

【0113】例7(参考例)

ナス型フラスコに式(10)の1,4-ジフルオロテト

ラシアノベンゼンを 2.14 g (10 mmol) と 80 % 硫酸 10 ml を入れ、200 で 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、素早く純水で洗浄した後乾燥して 1.89 g (1, 4 - ジフルオロ無水ピロメリット酸として収率 74 %) の生成物を得た。例 6 と同様にして生成物が目的とする式 (6) の 1, 4 - ジフルオロ無水ピロメリット酸であることを確認した。

【0114】例 8 (参考例)

ナス型フラスコに式 (10) の 1, 4 - ジフルオロピロラシアノベンゼンを 10.88 g (51 mmol) と 60 % 硫酸を 125 ml 入れ、150 で 5 時間撹拌した。室温まで放置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 100 で乾燥して、白色生成物を 12.86 g (1, 4 - ジフルオロピロメリット酸として収率 87 %) を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1, 4 - ジフルオロピロラシアノベンゼン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、かわりに 2500 cm^{-1} から 3700 cm^{-1} にカルボン酸の水酸基に基づく吸収および 1700 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。DMSO - d₆ を溶媒として用い CFC1₃ を内部基準として ¹⁹F - NMR を測定した結果、-119.3 ppm に一重線が観測された。また、元素分析においては計算値が炭素; 36.11 %, 水素; 1.52 % であるのに対し、実測値は炭素; 36.26 %, 水素; 1.48 % 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目的の式 (9) の 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸であることが確認された。

【0115】参考例 1

三角フラスコに昇華精製された式 (5) の酸無水物 10 FEDA 11.644 g (20.0 mmol) と昇華精製された式 (21) の 4 FMPD 3.602 g (2 *

参考例 2 ~ 8 で用いた酸無水物およびジアミンの種類および

重量と溶媒の重量

参考例	酸無水物	ジアミン	溶媒
2	10 FEDA 11.6 g	4 FPPD 3.60 g	86 g
3	10 FEDA	8 FODA 6.88 g	105 g
4	10 FEDA	8 FSDA 7.20 g	107 g
5	P2 FDA 5.8 g	4 FMPD 3.60 g	49 g
6	P2 FDA	4 FPPD 3.60 g	49 g
7	P2 FDA	8 FODA 6.88 g	68 g
8	P2 FDA	8 FSDA 7.20 g	70 g

【0118】参考比較例 1

三角フラスコに、以下の構造式 (25) を持つ 2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - ヘキサフルオロブ

* 0.0 mmol)、および N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc) 86 g を加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で 7 日間、撹拌し、全フッ素化ポリアミド酸の DMAc 溶液を得た。このものをアルミ板上にスピコートし、窒素雰囲気下で 70 で 2 時間、160 で 1 時間、250 で 30 分、350 で 1 時間加熱イミド化を行った。この試料を 10 % 塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの赤外吸収スペクトルを測定したところ 1790 cm^{-1} にイミド基特有の吸収が現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。このポリイミドフィルムの波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲での光の吸収スペクトルを測定し結果を図 1 に図示した。図 1 において縦軸と横軸はそれぞれ吸光度 (任意単位) と波長 (μm) を示す。図 1 の実線は参考例 1 の全フッ素化ポリイミド、波線は参考比較例 1 のフッ素化ポリイミドにおけるそれぞれの吸光度の波長依存性を示し一点鎖線はフィルム表面に付着した水分の影響のない全フッ素化ポリイミドの吸光度を示す。図 1 に示すとおりフィルム表面に付着した水分に由来するわずかな吸収以外にピークは全く見られなかった。

【0116】参考例 2 ~ 8

上に化学式と略号を示した 4 種の酸無水物 (20.0 mmol) と 3 種のジアミン (20.0 mmol) からなる 12 種の組合せのうち、参考例 1 の組合せを除いたすべての組合せに対応する全フッ素化ポリアミド酸溶液および全フッ素化ポリイミドを、参考例 1 と同様の方法により得た。それらを表 1 に参考例 2 ~ 8 としてまとめる。これらのポリイミドフィルムの波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、参考例 1 と同様、フィルム表面に付着した水分に由来するわずかな吸収以外にピークは全く見られなかった。

【0117】

【表 1】

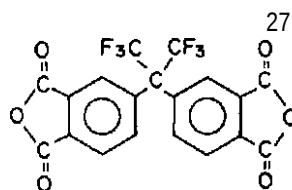
参考例 2 ~ 8 で用いた酸無水物およびジアミンの種類および

重量と溶媒の重量

ロパン二無水物 (略称: 6 FDA)

【0119】

【化 36】

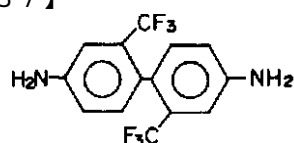


(25)

【0120】8.885 g (20.0 mmol) と以下の構造式 (26) で示される 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル (略称: TFDB)

【0121】

【化37】



(26)

【0122】6.405 g (20.0 mmol) および N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc) 87 g を加え、以下参考例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲での光の吸収を測定したところ、図 1 の破線で *20

* 示すとおり、1.1 μm 付近に C - H 結合の伸縮振動の 3 倍音による吸収が、また 1.4 μm 付近には C - H 結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収が、また 1.65 μm 付近では C - H 結合の伸縮振動の 2 倍音による吸収が現れた。

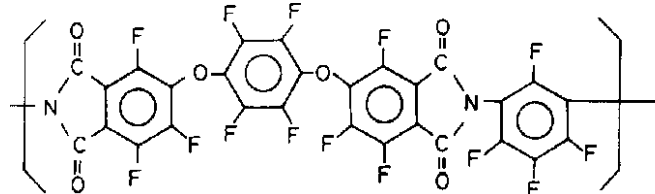
【0123】これらの結果から、本発明のペルフルオロ芳香族化合物に含まれる全フッ素化テトラカルボン酸もしくはその酸二無水物または該ペルフルオロ芳香族化合物に含まれる中間体から導かれた全フッ素化テトラフルオロカルボン酸もしくはその酸二無水物を用いて製造された全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、光通信波長域での光透過損失率が極めて小さいことが明らかとなった。

【0124】参考例 1 ~ 8 の全フッ素化ポリイミドおよび参考比較例 1 のフッ素化ポリイミドの化学構造は下記の通りである。

【0125】参考例 1 10FEDA / 4FMPD

【0126】

【化38】

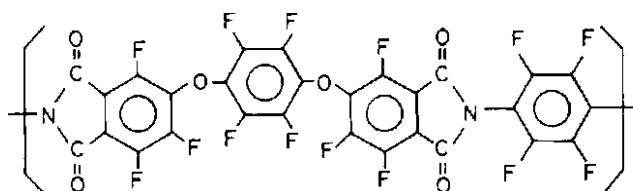


【0127】参考例 2

10FEDA / 4FPDP

【化39】

【0128】

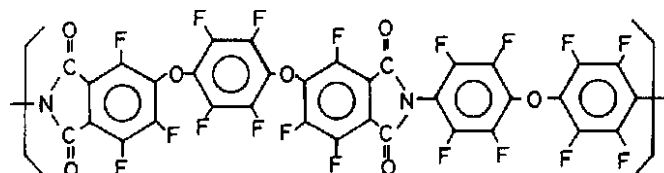


【0129】参考例 3

10FEDA / 8FODA

【化40】

【0130】

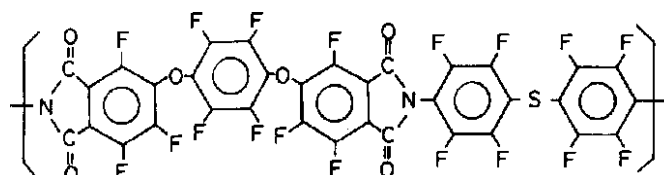


【0131】参考例 4

10FEDA / 8FSDA

【化41】

【0132】

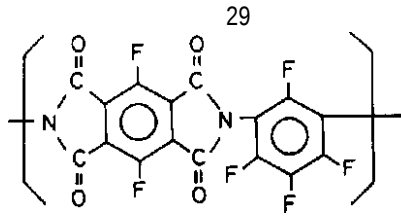


【0133】参考例 5

P2FDA / 4FMPD

【化42】

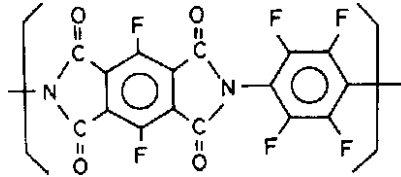
【0134】



【0135】参考例 6 P2FDA/4FPPD

【0136】

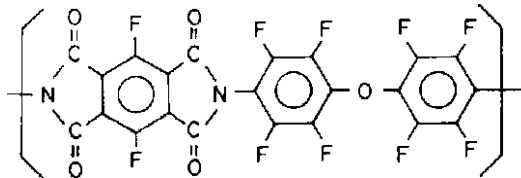
【化43】



【0137】参考例 7 P2FDA/8FODA

【0138】

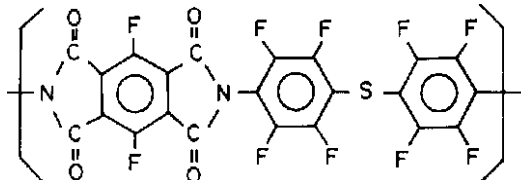
【化44】



【0139】参考例 8 P2FDA/8FSDA

【0140】

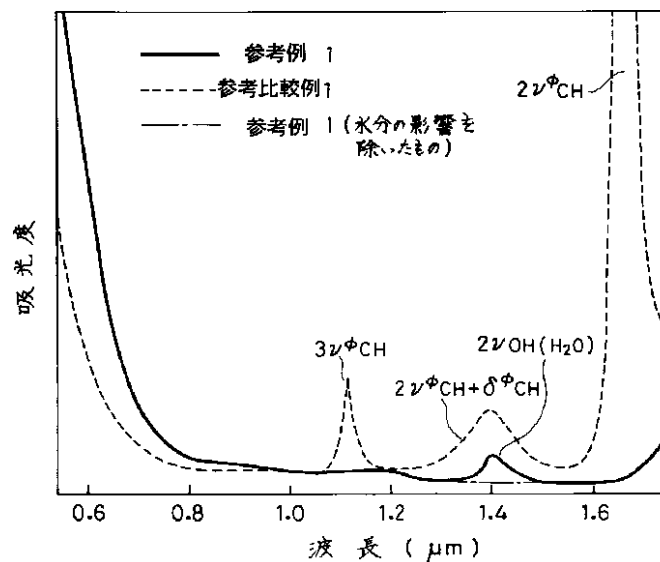
【化45】



30

*

【図1】



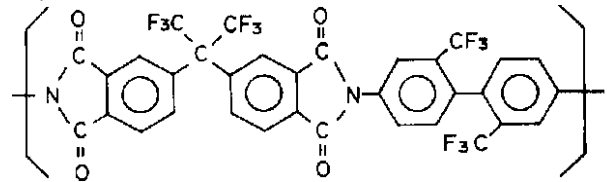
30

* 【0141】参考比較例 1

6FDA/TFDB

【0142】

【化46】



10 【0143】

【発明の効果】本発明のペルフルオロ芳香族化合物に含まれる全フッ素化テトラカルボン酸化合物もしくはその酸二無水物または該ペルフルオロ芳香族化合物に含まれる中間体から導かれる全フッ素化テトラカルボン酸もしくはその酸二無水物を用いて製造される全フッ素化ポリイミドは従来の部分フッ素化ポリイミドと比較して光通信波長域での光透過損失率が極めて少なくこれを主要構成要素とするポリイミド光学材料は耐熱性と光通信波長域における低光損失とを同時に有する。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】ポリイミドにおける吸光度の波長依存性を示すグラフであり、実線は参考例1の全フッ素化ポリイミド、破線は参考比較例1のポリイミドの吸光度を示し、一点鎖線は全フッ素化ポリイミドの吸光度から基板上に付着した水分による吸収の影響を除いたものを示す。

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
C 0 8 L 79/08

F I
C 0 8 L 79/08

(31)優先権主張番号 特願平3 - 106557
(32)優先日 平3 (1991) 4月12日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(72)発明者 山本 二三男
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

(56)参考文献 C H E M I S C H E B E R I C H T
E , 1976 , V O L . 109 , P P . 2462 -
2468
C H E M I C A L A B S T R A C T
S , 1966 , V O L . 65 , 16904A - E