

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2851019号

(45) 発行日 平成11年(1999) 1月27日

(24) 登録日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04
	6/00 3 9 1	6/00 3 9 1
	6/12	6/12

請求項の数 8 (全 17 頁)

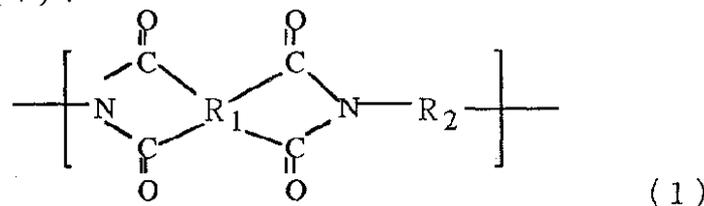
(21) 出願番号	特願平3-235020	(73) 特許権者	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月13日	(72) 発明者	安藤 慎治 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
(65) 公開番号	特開平5-1148	(72) 発明者	松浦 徹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
(43) 公開日	平成5年(1993)1月8日	(74) 代理人	弁理士 澤井 敬史
審査請求日	平成6年(1994)7月6日		
審判番号	平8-19844		
審判請求日	平成8年(1996)11月25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)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全フッ素化ポリイミド、全フッ素化ポリアミド酸およびそれらの製造方法

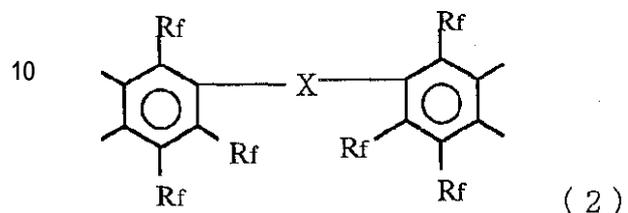
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1) :



(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) で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドにおいてR₁ が下記一般式(2)

【化2】



(式中 R f は、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペル

3

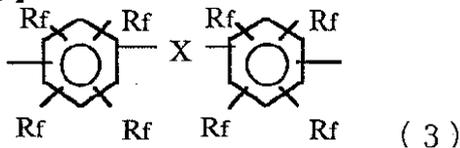
フルオロアリアル基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を示し、Xは単なる原子価結合

- 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し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造であることを特徴とする全フッ素化ポリイミド。

【請求項2】上記一般式(1)(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)で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドにおいてR₂が下記一般式(3)

【化3】



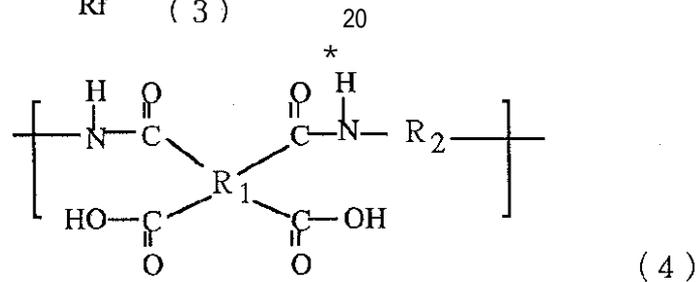
10

* (式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリアル基、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し、Xは - 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し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造であることを特徴とする全フッ素化ポリイミド。

【請求項3】下記一般式(4)：

【化4】



(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)で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸においてR₁が上記一般式(2)(式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリアル基、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し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造であることを特徴とする全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項4】上記一般式(4)(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)で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドにおいてR₂が上記一般式(3)(式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリアル基、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し、Xは - O -、- CO

30

40

50

-、- 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し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造であることを特徴とする全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項5】上記一般式(4)(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)で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸においてR₁が上記一般式(2)(式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリアル基、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し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造である全フッ素化ポリアミド酸を閉環させることを特徴とする請求項1項記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

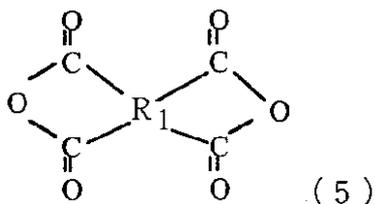
5

【請求項 6】上記一般式 (4) (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) で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸において R₂ が上記一般式 (3) (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し、X は - 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し、n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表す) で表される構造である全フッ素化ポリアミド酸を閉環させることを特徴とする請求項 2 項記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

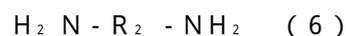
【請求項 7】下記一般式 (5) :

【化 5】



(式中 R₁ は 4 価の有機基を示し、それ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、もしくはその反応性誘導体と、下記一般式 (6)

【化 6】



(式中 R₂ は 4 価の有機基を示し、それ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) で表されるジアミンとを反応させる全フッ素化ポリアミド酸の製造方法において R₁ が上記一般式 (2)

(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し、n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表す) で表される構造であることを特徴とする請求項 3 項記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 8】上記一般式 (5) (式中 R₁ は 4 価の有機基を示し、それ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、もしくは

6

はその反応性誘導体と、上記一般式 (6) (式中 R₂ は 4 価の有機基を示し、それ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) で表されるジアミンとを反応させる全フッ素化ポリアミド酸の製造方法において R₂ が上記一般式 (3) (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し、X は - 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し、n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表す) で表される構造であることを特徴とする請求項 4 項記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光電子集積回路 (O E I C) や光電子混載実装基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およびその前駆体 (中間体) であるフッ素化ポリアミド酸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徴を有しているため、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 や光電子混載実装基板の光導波路など、光通信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 . 8 5 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、幅広で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、すでに P M M A や P S 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 (A p p l . P h y s . L e t t .) 第 4 8 巻 (1 2) 7 5

10

20

30

40

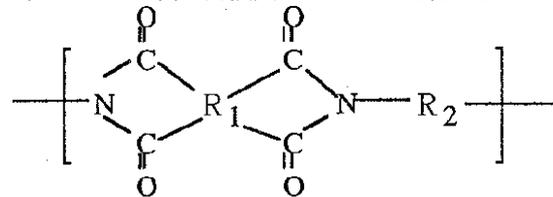
50

7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 e, 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. S t. Clair and Wayne S. Slem p, 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、分子鎖中に芳香族環の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(1.0μm~1.7μm)の全域にわたって低い光損失が達*



(1)

(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)で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドにおいてR₁が下記一般式(2)

【化8】

*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1.5μm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、アルキル基や芳香族環等における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、本発明の一つの目的は、光電子集積回路を作製するに十分な耐熱性があり、近赤外域光、特に光通信波長域(1.0~1.7μm)における光透過損失の極めて少ないプラスチック光学材料として使用可能な全フッ素化ポリイミドおよびその製造方法を提供することにある。

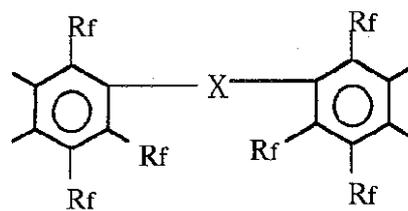
【0010】本発明のさらに別の目的は、全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の観点に従う全フッ素化ポリイミドは下記一般式(1)：

【0012】下記一般式(1)：

【化7】



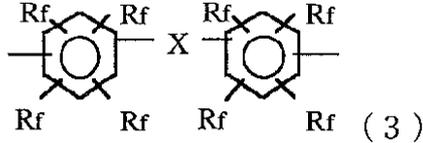
(2)

(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し、Xは単なる原子価結合

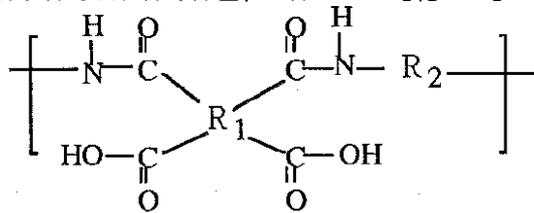
9

- 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し、n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表す) あるいは R₂ が下記一般式 (3)

【化 9】

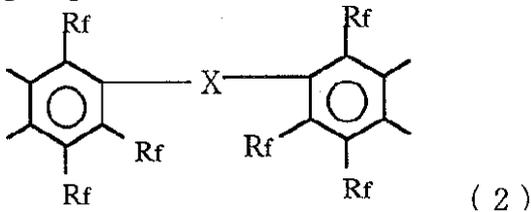


(式中 Rf は、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペル*



(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) で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸において R₁ が下記一般式 (2)

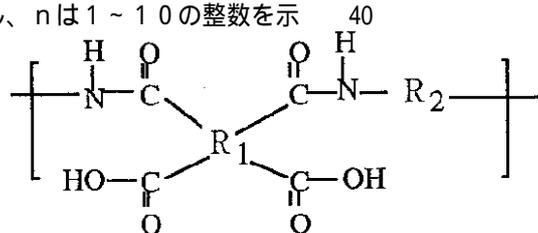
【化 11】



(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し、n は 1 ~ 10 の整数を示



(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) で表される繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸において R₁

10

* 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し、X は - 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し、n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表す) で表される構造であることを特徴とする。

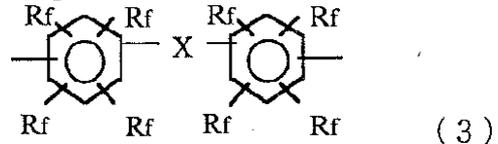
【0013】本発明の第 2 の観点に従う全フッ素化ポリアミド酸は下記一般式 (22) :

【0014】下記一般式 (4) :

【化 10】

す) を表す) あるいは R₂ が下記一般式 (3)

【化 12】



(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し、X は - 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し、n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表す) で表される構造であることを特徴とする。

【0015】本発明の第 3 の観点に従う全フッ素化ポリアミドの製造方法は下記一般式 (4) :

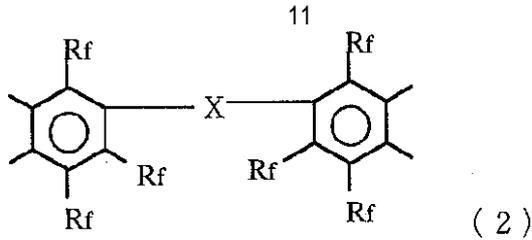
【0016】

【化 13】

が下記一般式 (2)

【化 14】

(6)

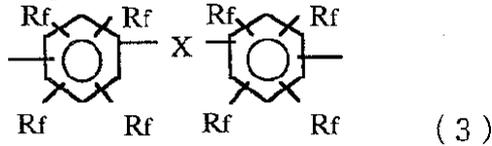


(式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を示し、Xは単なる原子価結合

- 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し、nは1~10の整数を示す)を表す)あるいはR₂が下記一般式(3)

【化15】



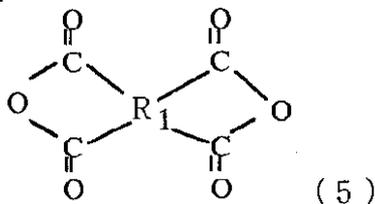
(式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を示し、Xは - O -、- CO -、- SO₂ -、- S -、- Rf' -、- (ORf')_n -、- (Rf'O)_n -、または - (ORf'O)_n -

(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し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造である全フッ素化ポリアミド酸を閉環させることを特徴とする。

【0017】本発明の第4の観点に従う全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は下記一般式(5)：

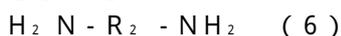
【0018】

【化16】



(式中R₁は4個の有機基を示し、それ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、もしくはその反応性誘導体と、下記一般式(6)

【化17】

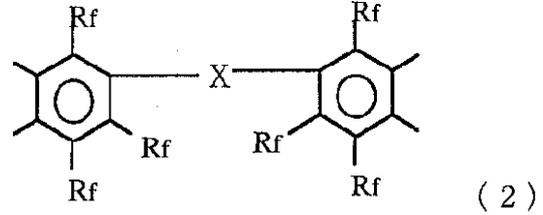


(式中R₂は4個の有機基を示し、それに含まれる炭素

12

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)で表されるジアミンとを反応させる全フッ素化ポリアミド酸の製造方法においてR₁が下記一般式(2)

【化18】

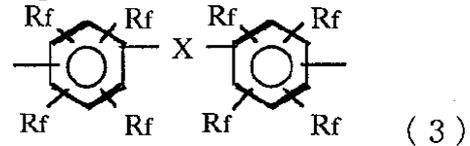


(式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を示し、Xは単なる原子価結合

- 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し、nは1~10の整数を示す)を表す)あるいはR₂が下記一般式(3)：

【化19】



(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し、Xは - 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し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造であることを特徴とする。

【0019】なお、式(3)において、芳香族環の炭素-炭素結合の間に結合しているように記載してあるものは、置換基の結合位置を特に限定していないことを示している。

40 【0020】

【作用】本発明の全フッ素ポリアミドは芳香族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、ペルフルオロアルコキシ基等の水素を持たない基のいずれかとし、繰り返し単位内にC-H結合を全く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ア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。このため、本発明の全フッ素化ポリアミドは従来の

50

ものと比較して、光通信波長域（波長：1.0～1.7 μm）での光透過損失率が極めて小さい。

【0021】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。

【0022】本発明の式(1)～式(6)に表される全フッ素化ポリイミド、全フッ素化ポリアミド酸、全フッ素化酸二無水物、全フッ素化ジアミン中のRf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。

【0023】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をのものとあり、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。

【0024】また、式(1)～式(6)中のXまたはYとしての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、オクタフルオロプロチレン基等が例示される。

【0025】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。

【0026】本発明の全フッ素化ポリイミドは、その前駆体の全フッ素化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。

【0027】前駆体として使用される全フッ素化ポリアミド酸は新規化合物であり、全フッ素化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、あるいはその塩化物またはエステル化物と、全フッ素化ジアミンとを反応させることによって調製される。

【0028】本発明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テトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸、あるいはその塩化物またはエステル化物は、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、ペルフルオロアルコキシ基等のC-H結合を全く含まない基のいずれかとしたものから選択して用いることができる。例えば、テトラカルボン酸ならびに酸無水物、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。

【0029】

- 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸、
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, 4 - ジ(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 - 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、
10 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, 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 - トリフルオロメトキシピロメリット酸、
20 1, 4 - ジ(ペンタフルオロエトキシ)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、
30 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、
40 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、
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、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。

【0030】これらのうち好ましいのは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 - ジフルオロピロメリット酸二無水物、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。

【0031】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 - 1 5 0 8 4号に記載されている。

【0032】その他の化合物も例えばブランデリク(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。

【0033】また本発明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、ペルフルオロアルコキシ基等のC - H結合をまったく含まない基のいずれかとしたものから選択して用いることができ、次のようなものが挙げられる。

【0034】

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、
 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

エニレンジアミン、
 5 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 3 - フ
 エニレンジアミン、
 2 - トリフルオロメトキシ - トリフルオロ - 1, 4 - フ
 エニレンジアミン、
 3, 3' - ジアミノ - オクタフルオロピフェニル、
 3, 4' - ジアミノ - オクタフルオロピフェニル、
 4, 4' - ジアミノ - オクタフルオロピフェニル、
 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ピフェニル
 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ピフェニル、
 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 - オクタフルオロピフェニルエーテ
 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 - オクタフルオロピフェニルスルホ
 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 - オクタフルオロピフェニルスルフ
 イド、
 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 - 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、等。

【0035】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。

【0036】その他の化合物は、例えば、I. L. Knunyants, G. G. 50

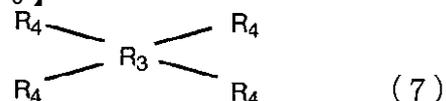
Yakobson, "Synthesis of Fluoroorganic Compounds" Springer-Verlag, Berlin (1985)]の合成方法、L. S. コブリナ [L. S. Kobrina, G. G. Furin, G. G. Yakobson, Zh. Obshch. Khim. 38, 514 (1968)]の合成方法、G. G. フリンら [G. G. Furin, S. A. Krupoder, G. G. Yakobson, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. Nauk vyp. 5 146 (1976)]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に準じて合成することができる。

【0037】本発明に使用する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 - 2 - 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。本発明においては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。

【0038】本発明の全フッ素化ポリイミドを調製するのに使用される出発物質のうち、例えば、下記一般式(7)

【0039】

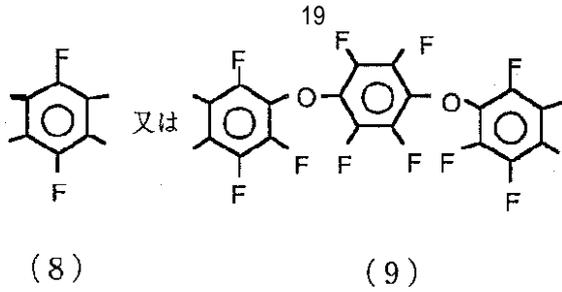
【化20】



【0040】(式中R₃は下記式(8)または(9))

【0041】

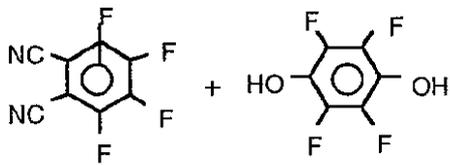
【化21】



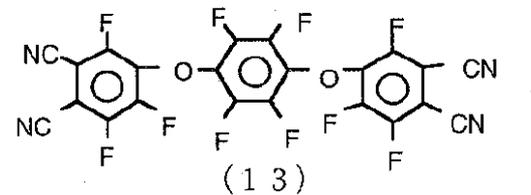
【0042】で表わされる四価のペルフルオロ芳香族基を示し；4個のR₄はすべてカルボキシル基を表わすか、またはすべてシアノ基を示し、あるいは二組の隣接する2個のR₃同士が結合してそれぞれ下式(10)

【0043】

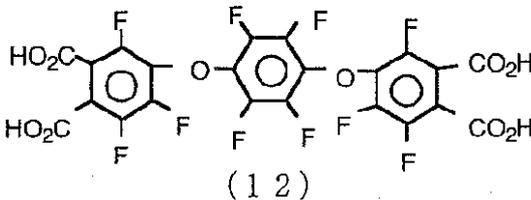
【化22】



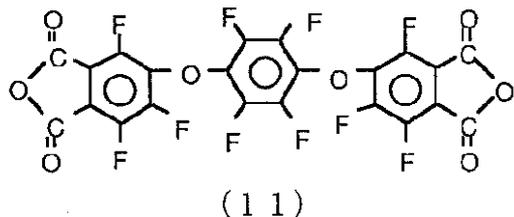
塩基



加水分解



脱水

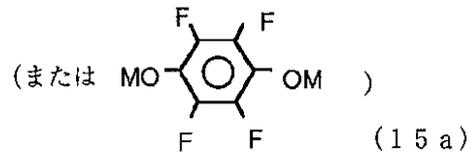


* 【0044】で表わされる二価の基を示し、R₄がすべてシアノ基を示すときはR₃は式(9)で表わされる基のみを示す)で表わされるペルフルオロ芳香族化合物は新規化合物である。上記一般式(7)のペルフルオロ芳香族化合物には1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンが含まれる。これらの化合物は下記の反応工程式-1または-2に従って合成される。

【0045】反応工程式-1：

【0046】

【化23】



(Mは金属、例えばNa)

硫酸中
加水分解
+
脱水

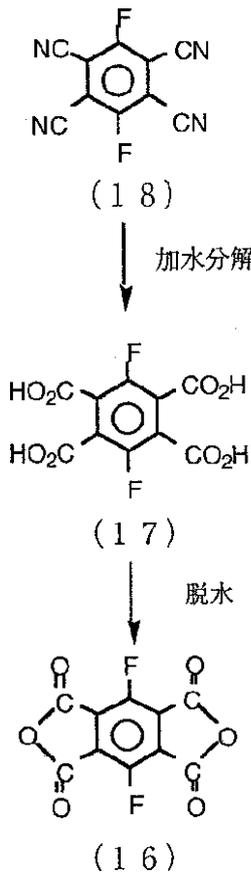
【0047】反応工程式-2：

【0048】

【化24】

21

22



【0049】すなわち反応工程式 - 1において、式(14)のテトラフルオロフタロニトリルと式(15)のテトラフルオロヒドロキノン(または式(15a)のその金属塩、例えばナトリウム塩等)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(13)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(12)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(11)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(13)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

* 水分解と脱水を行い、式(11)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。

【0050】上記反応工程式 - 2において、式(18)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(17)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(16)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸を合成する。式(18)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(16)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。

【0051】本発明にかかる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、アルミ板上にスピコートし、窒素雰囲気下で70 から350 まで段階的に加熱(70 2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。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明の全フッ素化ポリアミド酸、全フッ素化ポリイミドおよびそれらの出発物質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。

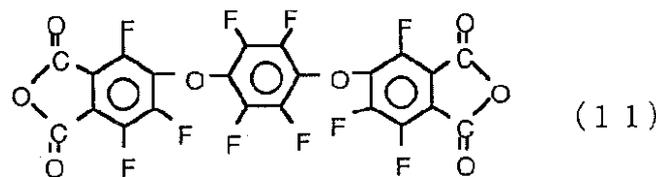
【0053】下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、および非対称伸縮振動による特性吸収から行った。また、光透過性は紫外 - 可視吸収スペクトルを測定することで行った。

【0054】なお、実施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。

【0055】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

【0056】

【化25】

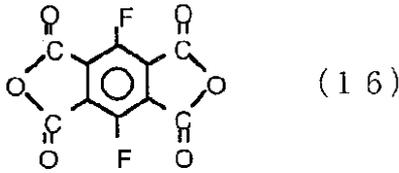


【0057】P2FDA : 1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物

【化26】

【0058】

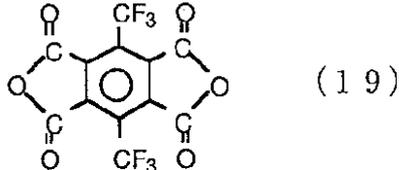
23



【0059】P6FDA：1,4-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物

【0060】

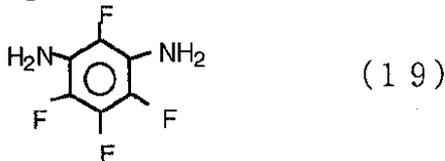
【化27】



【0061】4FMPD：テトラフルオロ-1,3フェニレンジアミン

【0062】

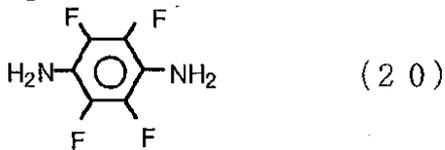
【化28】



【0063】4FPPD：テトラフルオロ-1,4-フェニレンジアミン

【0064】

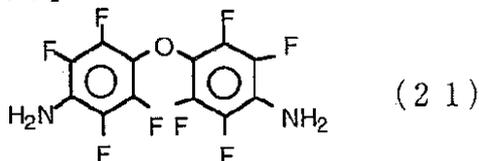
【化29】



【0065】8FODA：ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル

【0066】

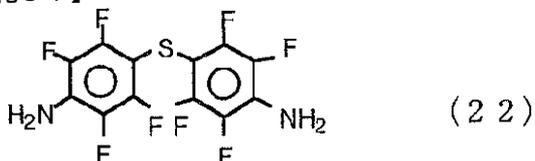
【化30】



【0067】8FSDA：ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド

【0068】

【化31】



24

【0069】なお、10FEDA, P2FDAは本発明にかかる新物質である。

【0070】実施例1

三角フラスコに昇華精製された式(11)の酸無水物10FEDA 11.644g(20.0mmol)と昇華精製された式(19)の4FMPD 3.602g(20.0mmol)、およびN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)86gを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で7日間、攪拌し、全フッ素化ポリアミド

10 酸のDMAc溶液を得た。このものをアルミ板上にスピンコートし、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。この資料を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1790cm⁻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0.8~1.7μm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の実線は実施例1の全フッ素化ポリアミド、波線は比較例1のフッ素化ポリア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ア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。図1は、全フッ素化ポリアミドの吸光度は測定器の測定限度に近いので、絶対値を定量的に算定するためのものでなく主に吸収のピーク有無を見るものである。ここで、例えば、波長1.1μmにおいて比較例1のフッ素化ポリアミドがフッ素化処理をしないポリアミドに比較して約10倍光透過特性が良いとすると、作用の項で述べたことから、本発明の全フッ素化ポリアミドの光透過特性は、比較例1のフッ素化ポリアミドに比較して、3桁程度向上することになる。

20

30

【0071】実施例2~8

上に化学式と略号を示した4種の酸無水物(20.0mmol)と3種のジアミン(20.0mmol)からなる12種の組合せのうち、実施例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溶液および全フッ素化ポリアミドを、実施例1と同様の方法により得た。それらを表1に実施例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0.8~1.7μmの範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、実施例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。なお、本実施例ではRf1~Rf18がフッ素と炭素数が1のペルフルオロアルキル基の例を示したが、炭素数が2~6のペルフルオロアルキル基およびペルフルオロアルコキシ基(炭素数が1~6)についても、基本化学構

40

50

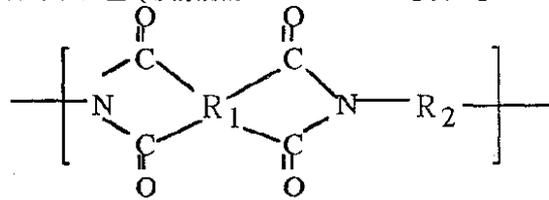
【0070】実施例1

造が同じで1価の結合がC-F結合のみなので、これらについても同様の特性が期待できる。また、Xについては-O-と-S-の実施例、Yについては-O-の実施例を示したが、-CO-、-SO₂-、-Rf'-、
(Rf'はペルフルオロアルキレン基(炭素数が1~1*))

*0)またはペルフルオロアリーレン基(炭素数が6または12))についても、基本化学構造が類似しているため、これらについても同様の特性が期待できる。

【0072】

【表1】



(1)

実施例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

よび

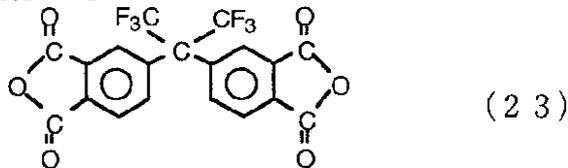
実施例	酸無水物	ジアミン	溶媒
2	10FEDA 11.6 g	4FPPD 3.60 g	86 g
3	10FEDA	8FODA 6.88 g	105 g
4	10FEDA	8FSDA 7.20 g	107 g
5	P2FDA 5.8 g	8FODA 6.88 g	68 g
6	P2FDA	8FSDA 7.20 g	70 g
7	P6FDA 7.08 g	8FODA 6.88 g	79 g
8	P6FDA	8FSDA 7.20 g	81 g

【0073】比較例1

三角フラスコに、以下の構造式(23)を持つ2,2-(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物(略称:6FDA)

【0074】

【化32】



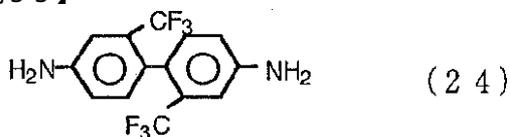
(23)

【0075】8.885 g(20.0mmol)と以下の構造式(24)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)

30

【0076】

【化33】



(24)

【0077】6.405 g(20.0mmol)およびN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)87 gを加え、以下実施例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0.8~1.7μmの範囲での光の吸収を測定したところ、図1の破線で示すとおり、1.1μm付近にC-H結合の伸縮振動の3倍音による吸収が、また1.4μm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1.65μm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。

【0078】これらの結果から、本発明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ことが明らかとなった。

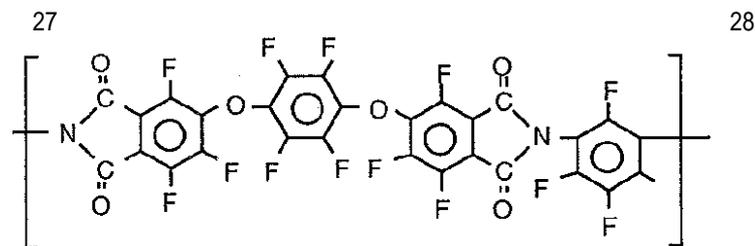
【0079】実施例1~8の全フッ素化ポリイミドおよび比較例1のフッ素化ポリイミドの化学構造は下記の通りである。

【0080】

実施例1 10FEDA/4FMPD

【0081】

【化34】

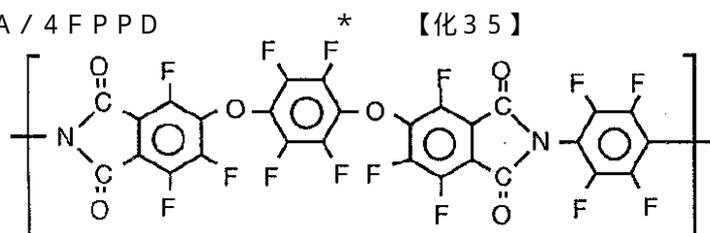


【0082】

実施例 2 10FEDA/4FPPD

*【0083】

【化35】

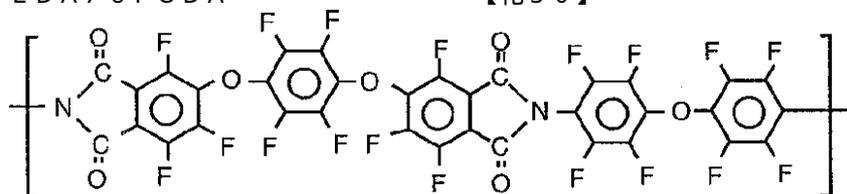


【0084】

実施例 3 10FEDA/8FODA

【0085】

【化36】

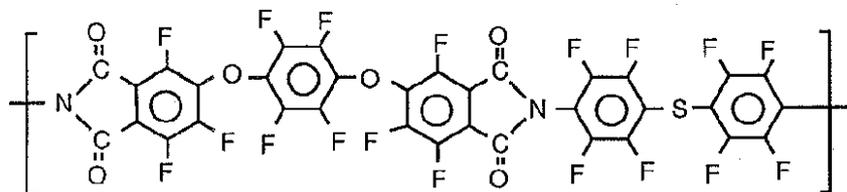


【0086】

実施例 4 10FEDA/8FSDA

【0087】

【化37】



【0088】

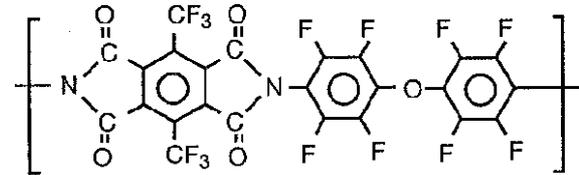
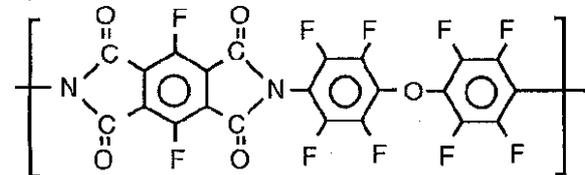
実施例 5 P2FDA/8FODA

【0093】

【化40】

【0089】

【化38】



【0094】

実施例 8 P6FDA/8FSDA

【0090】

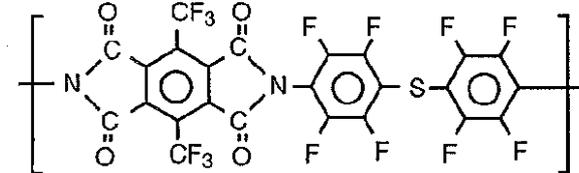
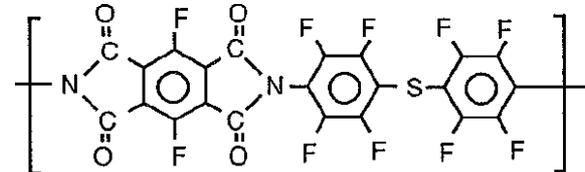
実施例 6 P2FDA/8FSDA

40 【0095】

【化41】

【0091】

【化39】



【0096】

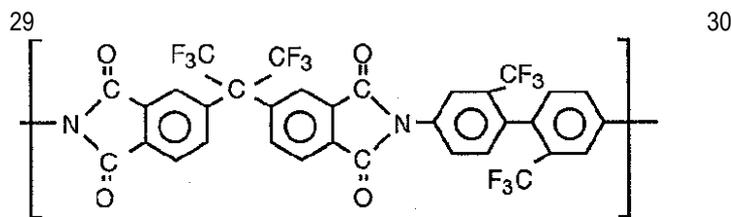
比較例 1 6FDA/TFDB

【0092】

実施例 7 P6FDA/8FODA

【0097】

50 【化42】



【0098】参考例1

ナス型フラスコに式(12)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(11)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。

【0099】参考例2

ナス型フラスコに式(13)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。実施例13と同様

にして生成物が目的とする式(11)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。

10 【0100】参考例3

ナス型フラスコに式(13)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時間攪拌した。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2250cm⁻¹の吸収が消失し、かわりに2500cm⁻¹から3700cm⁻¹にかけてのカルボン酸の水酸基に基づく吸収および1750cm⁻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1H-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19F-NMRではDMSO-d₆中、CFCl₃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(12)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。

30 【0101】参考例4

40 三角フラスコに式(14)のテトラフルオロフタロニトリルを4.0g(20mmol)と式(15)のテトラフルオロハイドロキノンを0.91g(5mmol)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1.01g(10mmol)を10分間かけて滴下し、その温度で20分間攪拌した後、さらに室温で30分間攪拌した。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 4.1%] 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 - d₆ を溶媒として用い TMS を内部基準として ¹H - 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 - 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、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 (13) 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。

【0102】参考例 5

三角フラスコに式 (14) のテトラフルオロフタロニトリルを 40.0 g (0.2 mol) 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 (15a) 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 分間攪拌し、さらに室温で 30 分間攪拌した。その後の処理および生成物の固定は参考例 4 と同様に行い、14.6 g (収率 54%) の式 (13) の 1, 4 - (3, 4 - ジシアノトリフルオロフェノキシ) テ

【0103】参考例 6

ナス型フラスコに式 (17) 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 10.2 g (0.2 mol) 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 - d₆ を溶媒として用い TMS を内部基準として ¹H - 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 - 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、-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 (16) の 1, 4 - ジフルオロ無水ピロメリットであることを確認した。

【0104】参考例 7

ナス型フラスコに式 (18) 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。実施例 18 と同様にして生成物が目的とする式 (16) 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。

【0105】参考例 8

ナス型フラスコに式 (18) の 1, 4 - ジフルオロテト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 時間攪拌した。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 - ジフルオロテト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 近辺の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 (17) 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。

【0106】

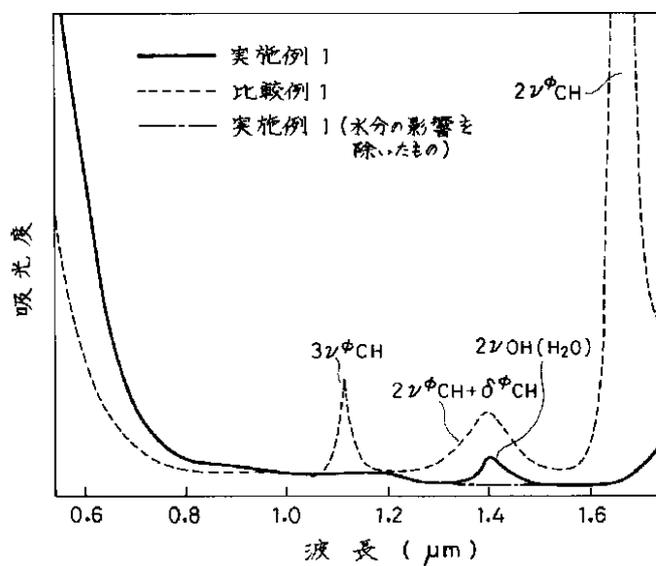
【発明の効果】本発明の全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して光通信波長域での光透過損失率が極めて少なくこれを主構成要素とするポリイミド光学材料は耐熱性と光通信波長領域における低光損失とを同時に有する。

【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、実線は実施例 1 の全フッ素化ポリイミド、破線は比較例 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。

【図 1】



フロントページの続き

(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 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 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 特開 昭59 - 189122 (J P , A)
特開 昭61 - 60725 (J P , A)
特開 昭62 - 127827 (J P , A)
特開 平 1 - 118527 (J P , A)