

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2937611号

(45)発行日 平成11年(1999) 8 月23日

(24)登録日 平成11年(1999) 6 月11日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 7 C 217/90
213/06

識別記号

F I

C 0 7 C 217/90
213/06

請求項の数 2 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-66339

(22)出願日 平成4年(1992) 3 月24日

(65)公開番号 特開平5-271167

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

審査請求日 平成10年(1998) 3 月3日

(73)特許権者 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(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 萬代 順一

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セン
トラル硝子株式会社宇部工場内

(72)発明者 石田 道夫

埼玉県川越市今福中台2805番地 セント
ラル硝子株式会社東京研究所内

(74)代理人 弁理士 西 義之

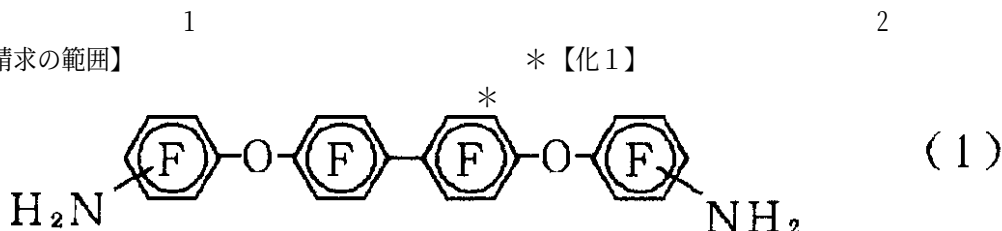
審査官 伊藤 幸司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 4, 4' -ビス (テトラフルオロアミノフェノキシ) オクタフルオロビフェニルおよびその製造
法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】



(NH₂ はOに対しメタまたはパラ位である。) で表さ
れる 4, 4' -ビス (テトラフルオロアミノフェノキ
シ) オクタフルオロビフェニル。

【請求項2】 パラまたはオルトテトラフルオロアミノフ 10
フェノールとデカフルオロビフェニルを塩基の存在下に極
性溶媒中で反応させることよなる請求項1記載の 4,
4' -ビス (テトラフルオロアミノフェノキシ) オクタ
フルオロビフェニルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

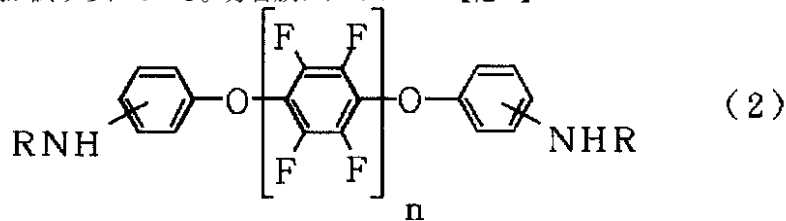
【産業上の利用分野】 本発明は、重縮合樹脂、熱硬化性
樹脂の原料あるいは架橋剤などとして有用な芳香族ジア
ミンに関し、さらに詳しくは、耐熱性、低誘電率性、透
明性、低吸湿性などの特性を有する電気、電子材料、光
学材料などの樹脂の原料として好適な新規の過フッ素化
芳香族ジアミンに関する。

【0002】

【従来技術と発明が解決しようとする課題】 フッ素原子

が多く導入された物質は特異な性質を示すことから、その特性を利用すべく広範囲の分野において活発に新規の化合物の創出が試みられている。高分子材料の分野においても従来から知られている樹脂の一部または全体にフッ素含有モノマーを使用することで、本来の特性を損なうことなく、耐熱性、低吸湿性、低誘電率、溶剤可溶性といった好ましい特性を付与する例が数多く見られる。

【0003】芳香族ジアミンは重縮合樹脂、熱硬化性樹脂の原料あるいは架橋剤などとして重要な化合物であり、かかる化合物においても他の化合物と同様に分子中のフッ素原子の導入が試みられている。芳香族ジアミン



【0005】(RはH、nは1または2)

(2)式で示される過フッ素化フェニル基を有する部分的にフッ素化されたジアミンが記載されている。さらに一層フッ素原子の構成比を増大させたものとしては過フッ素化芳香族ジアミンであるテトラフルオロフェニレンジアミン、オクタフルオロベンジジンあるいはエーテル結合で芳香族基が連結されたオクタフルオロジアミノジフェニルエーテルなど数種類が知られているだけである。

【0006】しかしながら、(2)式(nが2以上の場合)で示されるビフェニルタイプである過フッ素化芳香族ジアミンはこれまで全く知られていなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、重縮合樹脂、熱硬化性樹脂の原料あるいは架橋剤などとして用いた場合において耐熱性、低誘電率性、低吸湿性のポリマーを得ることができる過フッ素化芳香族ジアミンを求めべく鋭意検討を加えたところ、(1)式で表される4, 4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニルを合成できることを見出し本発明を完成させた。

【0008】本発明の(1)式で表される4, 4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニルは新規な多環式過フッ素化芳香族ジアミンであってアミノ基と酸素連結基の結合位置はパラ位あるいはメタ位である。

【0009】本発明が提供する4, 4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニルは1分子中にベンゼン環を4個有する多環式過フッ素化芳香族ジアミンであり、しかも通常の有機ジアミンと異なり、炭素-水素結合が全くなく、すべて炭素-フッ素結合に置き換っているため、これを用いて得られる樹脂の耐熱性の向上ならびに誘電率あるいは吸湿性の低下が

＊ンの内でも環同士が互いに種々の連結基により結合された多環式芳香族ジアミンは、それから得られるポリマーが耐熱性、耐磨耗性、耐溶剤性などの特徴を有することから重要であるが、このような多環式芳香族ジアミンにおいてもポリマーの特性を改良する目的で数多くのフッ素化ジアミンが提案されている。例えば、文献Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. B: Geol., Khim. Biol. Nauki 1978, (8), 710-12(Ukraine) には、このようなジアミン類として、

【0004】

【化2】

期待できる。

【0010】本発明の化合物の製造方法は、テトラフルオロ-1, 4-アミノフェノールあるいはテトラフルオロ-1, 3-アミノフェノールをデカフルオロビフェニルと塩基の存在下に極性溶媒中で反応させることよりなっている。本発明の製造方法における塩基としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩などが使用でき、好ましくは炭酸塩であり、さらに炭酸ナトリウム、炭酸カリウムがより好ましい。

【0011】反応溶媒である極性溶媒としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、ベンズニトリルなどのニトリル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホランなどが使用でき、好ましくはアセトニトリルを挙げることができる。

【0012】すなわち、反応溶媒として極性の低いエーテル系溶媒を選択した場合反応の進行が遅く、一方、極性の高いアミド系溶媒あるいはジメチルスルホキシドなどを選択した場合ヒドロキシノナフルオロビフェニルを生成する副反応が進行しやすいという傾向が見られる。また、本発明の製造方法においては塩基として水酸化物を用いた場合この副反応が比較的起こりやすい。

【0013】以下に実施例をもって本発明の化合物の製造方法を示す。

【0014】

【実施例】デカフルオロビフェニル 3.4 g (0.1 mol)、テトラフルオロ-1, 4-アミノフェノール 51.1 g (0.28 mol)、炭酸カリウム 30.4 g (0.22 mol)、アセトニトリル 300 ml を 500 ml 三口フラスコにいれ還流下に 24 時間攪拌した。反応終了後、冷却し、次いで反応器内容物を濾過して不溶

解物を除去した後、濾液を飽和重炭酸ソーダ水溶液に滴下して生成物を析出させた。

【0015】析出した粗生成物を濾別して水洗浄およびヘキサンによる洗浄を行った後、乾燥させることによりHPLC純度94.1%の4,4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル62.5g(収率95.3%)を得た。

【0016】この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液、塩化メチレン/ヘキサン=1/1)により精製し、純度99.75%の精製4,4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル43.2g(融点131.8~132.4*

*°C)を得た。

【0017】精製物の¹⁹Fnmr(溶媒:CDCl₃)図を図1に示す。

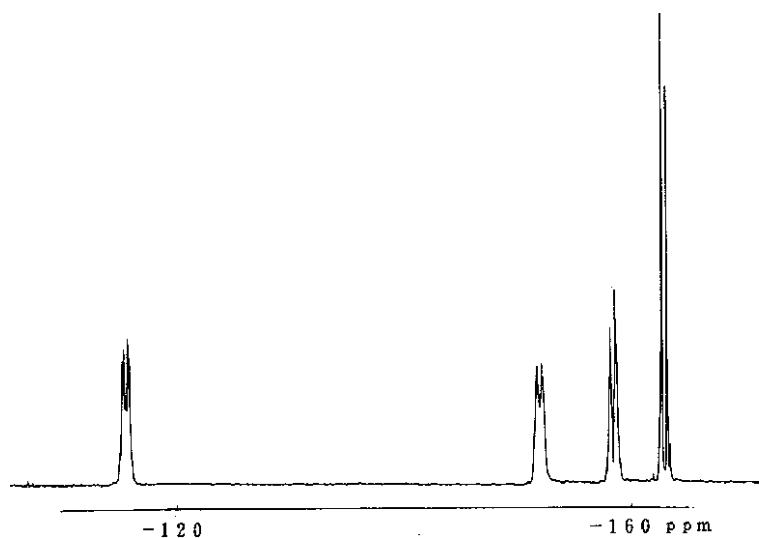
【0018】

【発明の効果】本発明の4,4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニルは、フッ素原子の導入により期待される効果を実用上最大限発揮する新規な化合物である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例により得られた生成物の¹⁹Fnmr図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 丸田 順道
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内

(72)発明者 佐々木 重邦
東京都千代田区内幸町一丁目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一丁目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一丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)
C07C 217/90
C07C 213/06
CA (STN)
REGISTRY (STN)