

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3085666号  
(P3085666)

(45)発行日 平成12年9月11日(2000.9.11)

(24)登録日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

G 0 2 B 6/00

3 9 1

G 0 2 B 6/00

3 9 1

6/12

6/12

N

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-251741  
(62)分割の表示 特願平3-235020の分割  
(22)出願日 平成3年9月13日(1991.9.13)  
  
(65)公開番号 特開平11-147955  
(43)公開日 平成11年6月2日(1999.6.2)  
審査請求日 平成10年8月3日(1998.8.3)  
(31)優先権主張番号 特願平2-256843  
(32)優先日 平成2年9月28日(1990.9.28)  
(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 平成3年4月12日(1991.4.12)  
(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 平成3年4月12日(1991.4.12)  
(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  
東京都千代田区大手町二丁目3番1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 100091959  
弁理士 澤井 敬史  
  
審査官 村上 騎見高

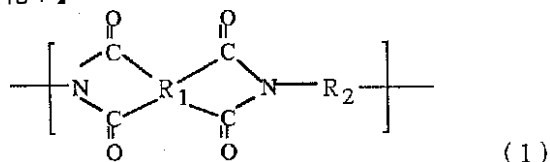
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド光学材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)：

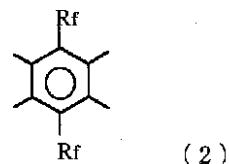
【化1】



(式中R<sub>1</sub>は4価の有機基、R<sub>2</sub>は2価の有機基を示し、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>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を主構成要素とすることを特徴とするポリイミド光学材料。

【請求項2】上記一般式(1)においてR<sub>1</sub>が下記一般式(2)：

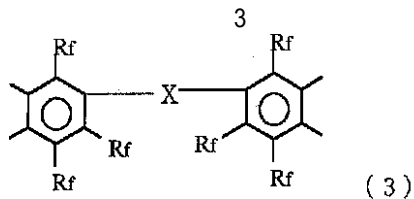
【化2】



(式中R<sub>f</sub>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)で表される構造である全フッ素化ポリイミドを主構成要素とすることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光学材料。

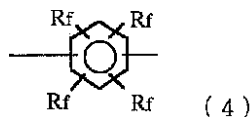
【請求項3】上記一般式(1)においてR<sub>1</sub>が下記一般式(3)：

【化3】



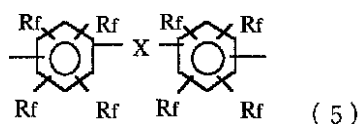
(式中Rfは、フッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を示し、Xは単なる原子価結合、-O-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-Rf'-、-(ORf')<sub>n</sub>-、-(Rf'O)<sub>n</sub>-、または-(ORf'O)<sub>n</sub>- (式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表し、nは1~10の整数を示す)を表す)で表される構造である全フッ素化ポリイミドを主構成要素とすることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光学材料。

【請求項4】上記一般式(1)においてR<sub>2</sub>が下記一般式(4)：



(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す)で表される構造である全フッ素化ポリイミドを主構成要素とすることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光学材料。

【請求項5】上記一般式(1)においてR<sub>2</sub>が下記一般式(5)：



(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-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-Rf'-、-(ORf')<sub>n</sub>-、-(Rf'O)<sub>n</sub>-、または-(ORf'O)<sub>n</sub>- (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イミドを主構成要素とすることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリイミド光学材料、特に光電子集積回路(OEIC)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ポリイミド光学材料に関す

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OEICや光電子混載実装配線板の光導波路など、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(0.85μmから1.0μm~1.7μm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(PMMA)やポリスチレン(PS)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、すでに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等を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 (1.0 μm ~ 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。

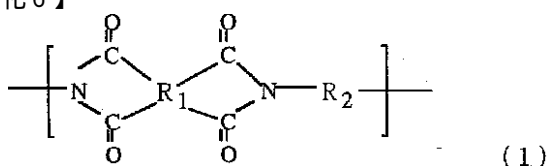
【0009】従って、本発明の目的は、光電子集積回路を作製するに十分な耐熱性があり、近赤外域光、特に光通信波長域 (1.0 ~ 1.7 μm) における光透過損失の極めて少ないプラスチック光学材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のポリイミド光学材料は下記一般式 (1) :

【0011】

【化 6】



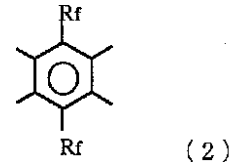
(式中 R<sub>1</sub> は 4 価の有機基、R<sub>2</sub> は 2 価の有機基を示し、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> に含まれる炭素と一価元素の化学結

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を主構成要素とすることを特徴とする。

【0012】R<sub>1</sub> で示される 4 価の有機基としては下記一般式 (2)

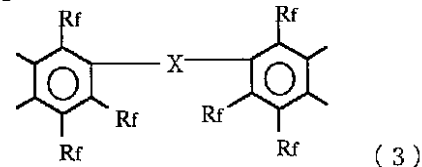
【0013】

【化 7】



(式中 R<sub>f</sub> 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) で表される構造であるか、あるいは下記一般式 (3) :

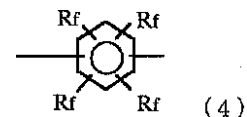
【化 8】



(式中 R<sub>f</sub> 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-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-R<sub>f</sub>'-、-(OR<sub>f</sub>')<sub>n</sub>-、-(R<sub>f</sub>'O)<sub>n</sub>-、または-(OR<sub>f</sub>'O)<sub>n</sub>- (式中 R<sub>f</sub>' 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のが好ましい。

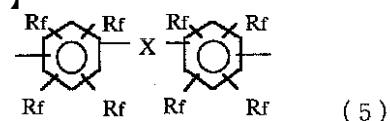
【0014】R<sub>2</sub> で示される 2 価の有機基としては下記一般式 (4)

【化 9】



(式中 R<sub>f</sub> 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) で表される構造であるか、あるいは下記一般式 (5) :

【化 10】



(式中 R<sub>f</sub> 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、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-Rf'$ 、 $-(ORf')n-$ 、 $-(Rf'O)n-$ 、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のが好ましい。

【0015】なお、式(4)、(5)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。

【0016】

【作用】本発明の全フッ素ポリイ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。このため、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（波長：1.0～1.7μm）での光透過損失率が極めて小さい。

【0017】本発明の式(2)～式(5)に表される全フッ素化ポリイミドの $Rf$ 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。

【0018】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を有するものであり、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。

【0019】また、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。

【0020】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。

【0021】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。

【0022】前駆体として使用される全フッ素化ポリアミド酸は、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。

【0023】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。

【0024】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、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、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、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、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。

【0025】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。

【0026】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。

【0027】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。

【0028】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。

【0029】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-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。

【0030】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-ビフェニルは市販品として入手することができる。

【0031】その他の化合物は、例えば、I. L. クヌニャンツら[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に準じて合成することができる。

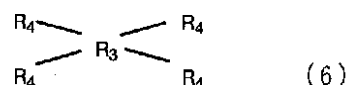
【0032】本発明に使用する全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で上記の全フッ素化テトラカルボン酸、その酸無水物もしくは酸塩化物、エステル化物等と全フッ素化ジアミンとを反応させることから成る。反応は、通常、乾燥窒素雰囲気において、室温で7日以上行われる。本発明においてはジアミンまた全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数の全フッ素化ジアミン、全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等を混合して用いる場合がある。その場合は、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なるようにする。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。

【0033】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)

【0034】

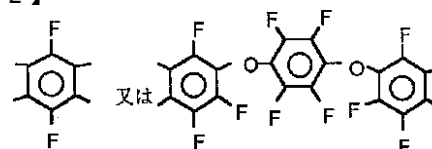
【化11】



【0035】(式中R<sub>3</sub>は下記式(7)または(8))

【0036】

【化12】



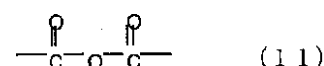
(9)

(10)

【0037】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R<sub>4</sub>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R<sub>3</sub>同士が結合してそれぞれ下式(10)

【0038】

【化13】

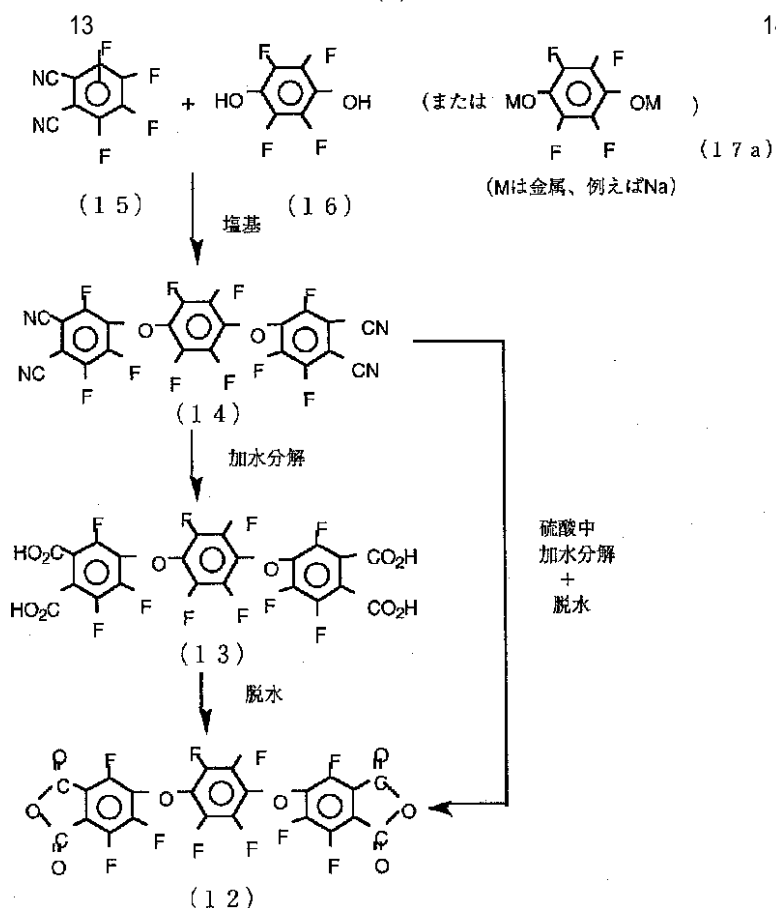


【0039】で表わされる二価の基を示し、R<sub>4</sub>がすべてシアノ基を示すときはR<sub>3</sub>は式(10)で表わされる基のみを示す)で表わされるペルフルオロ芳香族化合物は新規化合物である。上記一般式(6)のペルフルオロ芳香族化合物には1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンが含まれる。これらの化合物は下記の反応工程式-1または-2に従って合成される。

【0040】反応工程式-1:

【0041】

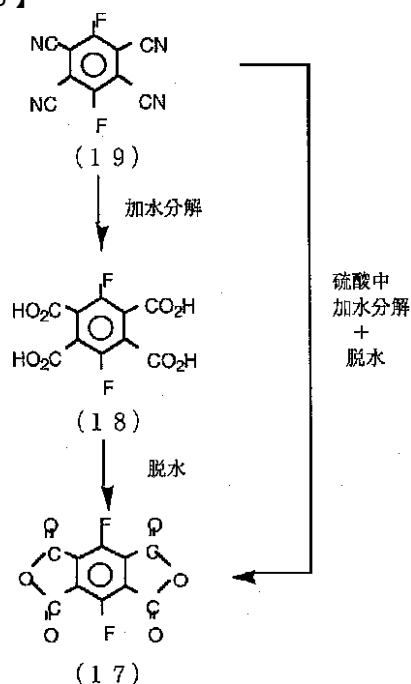
【化14】



【0042】反応工程式 - 2 :

【0043】

【化15】



【0044】すなわち反応工程式 - 1において、式(15)のテトラフルオロフタロニトリルと式(16)のテトラフルオロヒドロキノン(または式(16a)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(14)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(13)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(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二無水物を得る。式(14)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(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二無水物を合成することもできる。

【0045】上記反応工程式 - 2において、式(19)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(18)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(17)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸を合成する。式(19)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(17)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。

【0046】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。

【0047】

【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。

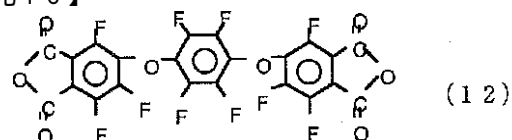
【0048】下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、および非対称伸縮振動による特性吸収から行った。また、光透過性は紫外 - 可視吸収スペクトルを測定することで行った。

【0049】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。

【0050】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

【0051】

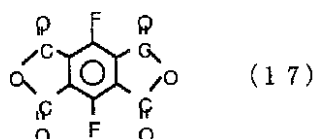
【化16】



【0052】P2FDA: 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物

【0053】

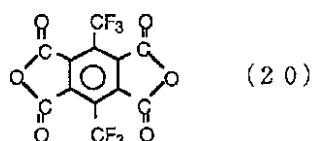
【化17】



【0054】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

【0055】

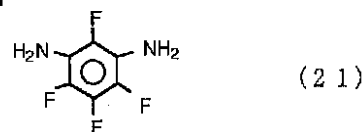
【化18】



【0056】4FMPD: テトラフルオロ - 1, 3 フェニレンジアミン

【0057】

【化19】

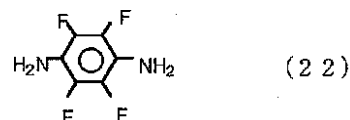


【0058】4FPPD: テトラフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン

【0059】

【化20】

10

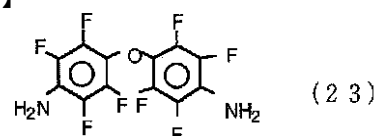


【0060】8FODA: ビス(4 - アミノ - テトラフルオロフェニル)エーテル

【0061】

【化21】

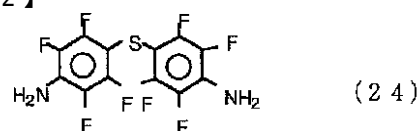
20



【0062】8FSDA: ビス(4 - アミノ - テトラフルオロフェニル)スルフィド

【0063】

【化22】



30 【0064】なお、10FEDA, P2FDAは本発明にかかる新物質である。

【0065】実施例1

三角フラスコに昇華精製された式(18)の酸無水物10FEDA 11.644g(20.0mmol)と昇華精製された式(21)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<sup>-1</sup>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

50 (μm)を示す。図1の実線は実施例1の全フッ素化ポ



リイミド、波線は比較例 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。図 1 は、全フッ素化ポリイ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 1.1 μm において比較例 1 のフッ素化ポリイミドがフッ素化処理をしないポリイミドに比較して約 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イミドの光透過特性は、比較例 1 のフッ素化ポリイミドに比較して、3 桁程度向上することになる。

#### 【0066】実施例 2 ~ 12

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、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酸溶液および全フッ素化ポリイミドを、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 ~ 12 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、\*

重量と溶媒の重量

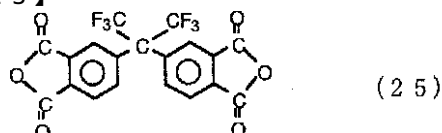
実施例	酸無水物	ジアミン	溶媒
2	10FEDA 11.6 g	4FPPD 3.60 g	86 g
3	10FEDA	8FODA 6.88 g	105 g
4	10FEDA	8FSDA 7.20 g	107 g
5	P2FDA 5.8 g	4FMPD 3.60 g	49 g
6	P2FDA	4FPPD 3.60 g	49 g
7	P2FDA	8FODA 6.88 g	68 g
8	P2FDA	8FSDA 7.20 g	70 g
9	P6FDA 7.08 g	4FMPD 3.60 g	61 g
10	P6FDA	4FPPD 3.60 g	61 g
11	P6FDA	8FODA 6.88 g	79 g
12	P6FDA	8FSDA 7.20 g	81 g

#### 【0068】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) - ヘキサフルオロプロパン二無水物 (略称: 6FDA)

#### 【0069】

##### 【化 23】

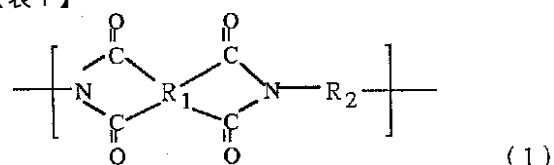


【0070】8.885 g (20.0 mmol) と以下の構造式 (26) で示される 2, 2' - ビス(トリフル

\* 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 ~ 10) 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ので、これらについても同様の特性が期待できる。

#### 【0067】

##### 【表 1】

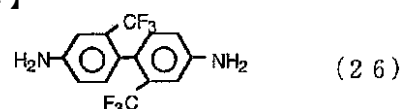


実施例 2 ~ 12 で用いた酸無水物およびジアミンの種類および

オロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル (略称: TFDB)

#### 【0071】

##### 【化 24】



【0072】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 ~ 1.7 μ

19

mの範囲での光の吸収を測定したところ、図1の破線で見すとおり、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。

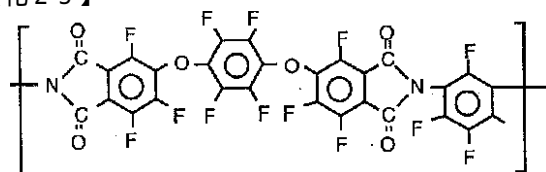
【0073】これらの結果から、本発明の全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、光通信波長域での光透過損失率が極めて小さいことが明らかとなった。

【0074】実施例1～12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。

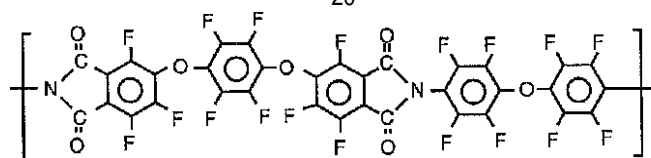
【0075】実施例1 10FEDA/4FMPD

【0076】

【化25】



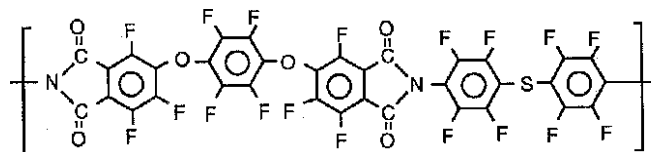
\*20



【0081】実施例4 10FEDA/8FSDA

【化28】

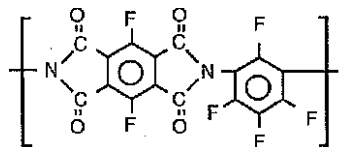
【0082】



【0083】実施例5 P2FDA/4FMPD

【0084】

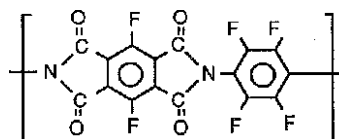
【化29】



【0085】実施例6 P2FDA/4FPPD

【0086】

【化30】



【0087】実施例7 P2FDA/8FODA

【0088】

【化31】

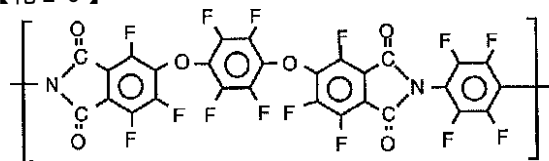
20

\*【0077】実施例2

10FEDA/4FPPD

【0078】

【化26】

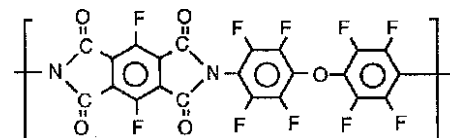


【0079】実施例3

10FEDA/8FODA

【0080】

【化27】

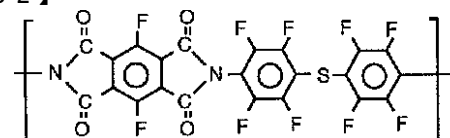


【0089】実施例8

P2FDA/8FSDA

【0090】

【化32】

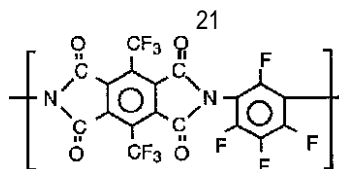


【0091】実施例9

P6FDA/4FMPD

【0092】

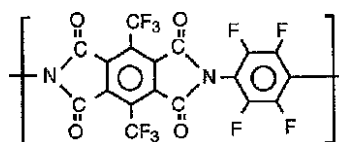
【化33】



【0093】実施例10 P6FDA/4FPPD

【0094】

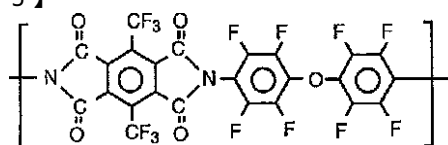
【化34】



【0095】実施例11 P6FDA/8FODA

【0096】

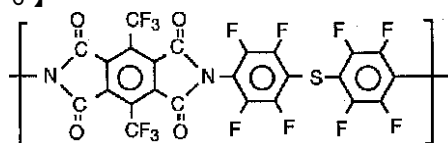
【化35】



【0097】実施例12 P6FDA/8FSDA

【0098】

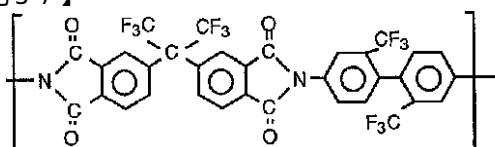
【化36】



【0099】比較例1 6FDA/TFDB

【0100】

【化37】



【0101】参考例1

ナス型フラスコに式(13)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 $2500\text{ cm}^{-1}$  から $3700\text{ cm}^{-1}$  のカルボン酸の水酸基に基づく吸収および $1750\text{ cm}^{-1}$  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、かわりに $1880\text{ cm}^{-1}$  と $1790\text{ cm}^{-1}$

22

$^{-1}$  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- $d_6$ )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( $^1\text{H}$ -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( $13.2\text{ ppm}$ )が消失し、シグナルは全く現れなかった。同様にDMSO- $d_6$ を溶媒として用い、 $\text{CFCl}_3$ を内部基準としてフッ素核磁気共鳴スペクトル( $^{19}\text{F}$ -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;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(12)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。

【0102】参考例2

ナス型フラスコに式(14)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(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二無水物であることを確認した。

【0103】参考例3

ナス型フラスコに式(19)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。真空中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 $2250\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失し、かわりに $2500\text{ cm}^{-1}$  から $3700\text{ cm}^{-1}$  にかけてのカルボン酸の水酸基に基づく吸収および $1750\text{ cm}^{-1}$  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 $13.2\text{ ppm}$ にカルボン酸の水素に基づくシグナ

ルが現れた。また<sup>19</sup>F-NMRではDMSO-d<sub>6</sub>中、CFC1<sub>3</sub>を内部標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(18)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。

#### 【0104】参考例4

三角フラスコに式(15)のテトラフルオロフタロニトリルを4.0g(0.02mol)と式(16)のテトラフルオロハイドロキノンを0.91g(0.05mol)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(0.01mol)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、1.12g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、2250cm<sup>-1</sup>にシアノ基に基づく吸収が見られた。DMSO-d<sub>6</sub>を溶媒として用いTMSを内部基準として<sup>1</sup>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<sub>6</sub>を溶媒として用いCFC1<sub>3</sub>を内部基準として<sup>19</sup>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(14)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。

#### 【0105】参考例5

三角フラスコに式(15)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(16a)のテトラフルオロハイドロキノンの二ナトリウム塩11.3g(0.05mol)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16と同

様に行い、14.6g(収率54%)の式(14)の1,4-(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。

#### 【0106】参考例6

ナス型フラスコに式(18)の1,4-ジフルオロピロメリット酸を2.90g(0.01mol)と無水酢酸10.2g(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まで戻した。析出した白色固体をろ過し、後乾燥して1.82g(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2500cm<sup>-1</sup>から3700cm<sup>-1</sup>のカルボン酸の水酸基に基づく吸収および1750cm<sup>-1</sup>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1850cm<sup>-1</sup>と1800cm<sup>-1</sup>に酸無水物特有のカルボニル基の吸収が現れた。DMSO-d<sub>6</sub>を溶媒として用いTMSを内部基準として<sup>1</sup>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<sub>6</sub>を溶媒として用いCFC1<sub>3</sub>を内部基準として<sup>19</sup>F-NMRを測定した結果、-118.7ppm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(17)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。

#### 【0107】参考例7

ナス型フラスコに式(19)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを2.14g(0.01mol)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1.89g(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。参考例6と同様にして生成物が目的とする式(22)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。

#### 【0108】参考例8

ナス型フラスコに式(19)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを10.88g(0.05mol)と60%硫酸125ml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12.86g(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2250cm<sup>-1</sup>の吸収が消失し、かわりに2500cm<sup>-1</sup>から3

$700\text{ cm}^{-1}$  にカルボン酸の水酸基に基づく吸収および  $1700\text{ cm}^{-1}$  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- $d_6$  を溶媒として用い  $\text{CFCl}_3$  を内部基準として  $^{19}\text{F}$ -NMR を測定した結果、 $-119.3\text{ ppm}$  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(18)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。

【0109】

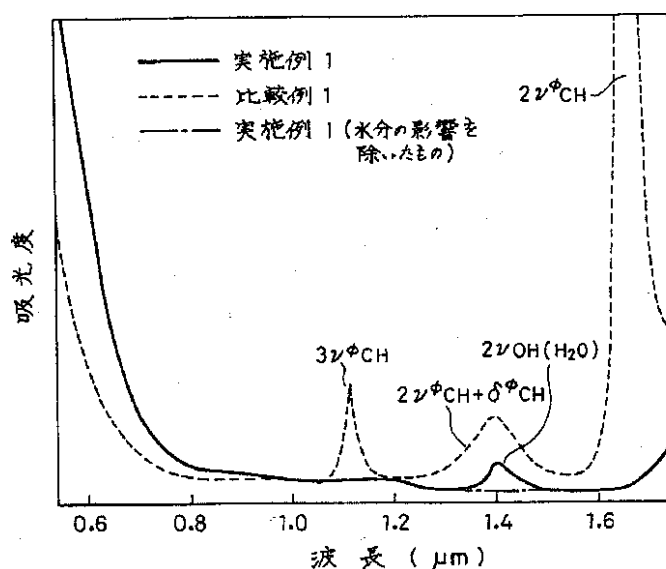
【発明の効果】本発明の全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して光通信波長域での光透過損失率が極めて少なくこれを主構成要素とするポリイミド光学材料は耐\*

\* 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。本図は、比較例1の部分フッ素化ポリイミドで現れている炭素-水素結合に基づく波長  $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.65\text{ }\mu\text{m}$  近辺の3つの吸収ピークが、実施例1の全フッ素化ポリイミドでは消失し、波長  $0.8\sim 1.7\text{ }\mu\text{m}$  の範囲で顕著な吸収ピークがないという事実を示している。

【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 平成3年4月12日(1991.4.12)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(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 (JP, A)

特開 昭61 - 60725 (JP, A)

特開 昭62 - 127827 (JP, A)

特開 平1 - 118527 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

G02B 1/04

C08G 73/10

G02B 6/00 391

G02B 6/12

CA (STN)

REGISTRY (STN)