

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 69/653



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98805977.0

C07C 67/14 C07C 31/42
C07C 29/147 C07C 43/17
C07C 41/16 C07C 41/26
C07D301/14 G02B 1/04

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127474C

[22] 申请日 1998.3.23 [21] 申请号 98805977.0
[30] 优先权
[32] 1997. 4. 17 [33] US [31] 08/842,783
[86] 国际申请 PCT/US98/05611 1998.3.23
[87] 国际公布 WO98/46556 英 1998.10.22
[85] 进入国家阶段日期 1999.12.9
[71] 专利权人 联合讯号公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 C·吴 B·徐 J·单
J·T·雅德莱
[56] 参考文献
EP128701A 1984.12.19 C07C69/78
US3055932A 1962.09.25 C07C69/78
审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 钟守期

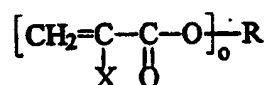
权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 可光固化的卤代氟丙烯酸酯
[57] 摘要

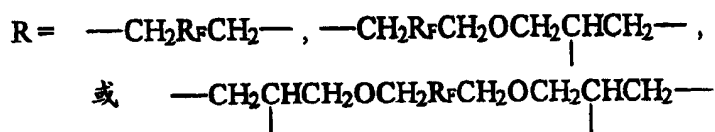
本发明涉及一类新的卤代氟丙烯酸酯,更具体地讲涉及氯氟-或溴氟丙烯酸酯,其特征在于氯氟-或溴氟亚烷基部分的两端含有丙烯酸酯官能团。在光引发剂存在下,这些氯氟丙烯酸酯可以被光固化成用作光波导材料的透明聚合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

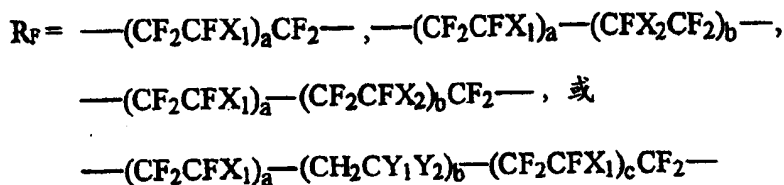
1. 下式所示的可光固化的化合物:



5

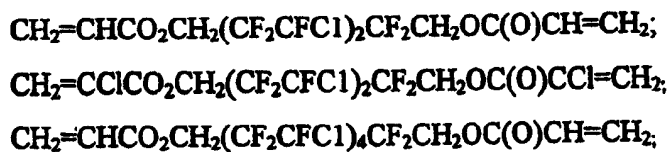
其中 $o=2、3$ 或 4 ; $X=H$ 或 Cl ; 和

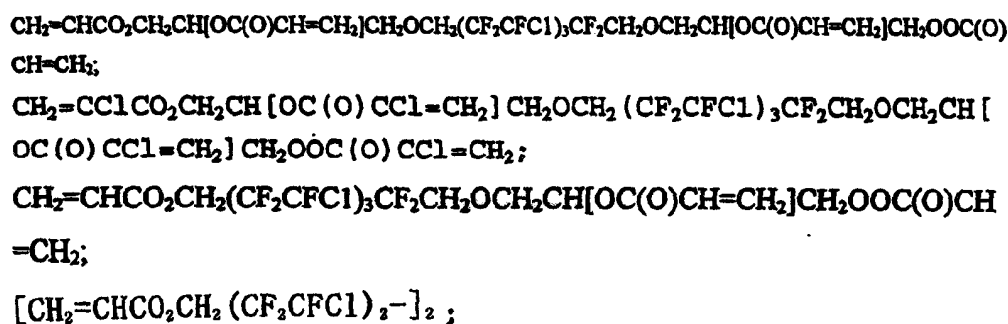
其中



其中 $X_1 = Cl$; $X_2 = F$ 或 Cl ; Y_1 和 Y_2 分别为 $H、F$ 或 Cl ; $a、b$ 和 c 分
10 别为 $1-10$ 的整数。

2. 根据权利要求 1 的可光固化的化合物, 其包括





及其混合物。

3. 可光固化的组合物，包括至少一种权利要求 1 的可光固化的化合物和至少一种光引发剂，其中可光固化的化合物的含量占可光固化组合物重量的 35% - 99.9 重量%，而引发剂的含量占可光固化组合物重量的 0.1% - 10 重量%。

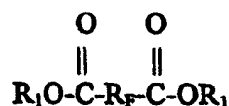
4. 根据权利要求 3 的可光固化的组合物，还包括至少一种乙烯不饱和单体、低聚物或聚合物化合物。

5. 根据权利要求 3 的可光固化的组合物，还包括一种或多种添加剂，其选自抗氧化剂、光稳定剂、体积膨胀剂、填料、染料、自由基净化剂、对比度增强剂和紫外线吸收剂。

15

6. 制备至少一种二-、三-或四丙烯酸酯的方法，包括：

A) 将下式 α, ω - 二酯

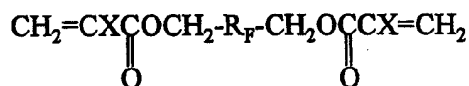


- 20 在足以生成下式 α, ω - 二醇的条件下用 AlH_3 进行还原：
 $\text{HOCH}_2 - \text{R}_F - \text{CH}_2\text{OH}$ ；然后

B) 进行步骤 a、b 或 c;

a) 将步骤 A 中生成的 α, ω -二醇在至少一种有机碱和至少一种无水非质子传递溶剂存在下与至少一种丙烯酰基卤, 在足以生成下式所示的二丙烯酸酯的条件下进行反应:

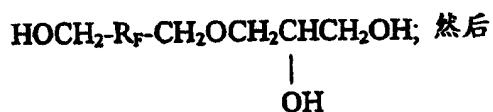
5



b) i) 将步骤 A 中生成的 α, ω -二醇与至少一种金属氢氧化物碱或金属醇化物碱在足以生成 α, ω -二醇金属盐的条件下进行反应; 然后

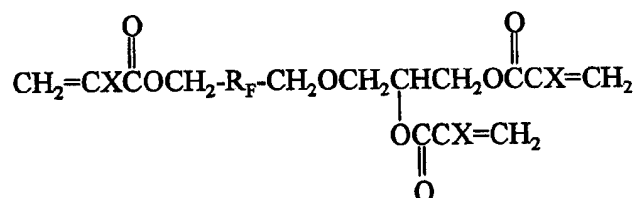
10 ii) 将步骤 b) i) 中生成的金属盐与按每摩尔当量盐计算为一摩尔当量的烯丙基卤在足以生成 α, ω -二醇烯丙醚的条件下进行反应; 然后

iii) 将步骤 b) ii) 中生成的烯丙醚与至少一种过氧酸在足以生成下式所示的三醇的条件下进行反应:



15

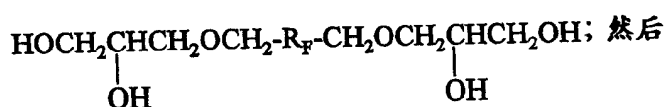
iv) 将步骤 b) iii) 中生成的三醇在至少一种有机碱和至少一种无水非质子传递溶剂存在下与至少一种丙烯酰基卤, 在足以生成下式所示的三丙烯酸酯的条件下进行反应:



c) i) 将步骤 A 中生成的 α, ω -二醇与至少一种金属氢氧化物碱或金属醇化物碱在足以生成 α, ω -二醇金属盐的条件下进行反应; 然后

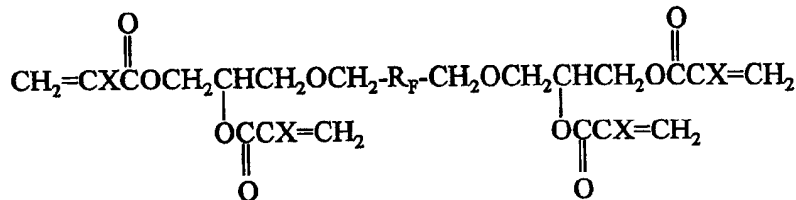
5 ii) 将步骤 c) i) 中生成的金属盐与按每摩尔当量金属盐计算为两摩尔当量的烯丙基卤在足以生成 α, ω -二醇烯丙醚的条件下进行反应; 然后

iii) 将步骤 c) ii) 中生成的烯丙醚与至少一种过氧酸在足以生成下式所示的四醇的条件下进行反应:



10

iv) 将步骤 c) iii) 中生成的四醇在至少一种有机碱和至少一种无水非质子传递溶剂存在下与至少一种丙烯酸基卤, 在足以生成下式所示的四丙烯酸酯的条件下进行反应:

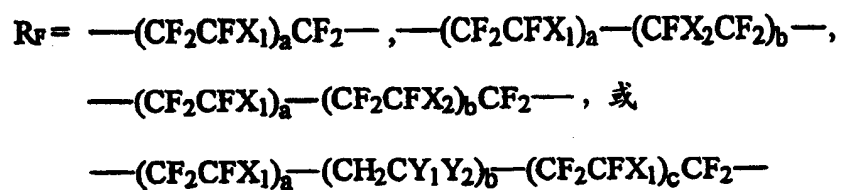


15

其中

R_F 是含有 1-10 个碳原子的直链或支链的烷基;

$\text{X} = \text{H}$ 或 Cl ;



其中 $X_1 = \text{Cl}$; $X_2 = \text{F}$ 或 Cl ; Y_1 和 Y_2 分别为 H 、 F 或 Cl ; a 、 b 和 c 分别为 1 - 10 的整数。

可光固化的卤代氟丙烯酸酯

发明背景

5 本发明涉及一类新的卤代氟丙烯酸酯，更具体地讲涉及氯氟-或溴氟丙烯酸酯，其特征在于氯氟亚烷基部分的两端含有丙烯酸酯官能团。在光引发剂存在下，这些氯氟-或溴氟丙烯酸酯可以被光固化为用作光波导材料的透明聚合物。

10 在过去的十年内，光固化技术的应用已经迅速发展起来。光固化包括将单体辐射诱导聚合或交联成三维网状物。聚合机理可以是游离基聚合或阳离子聚合。游离基引发的聚合是最常见的。最具商业性的光固化体系由多官能丙烯酸酯单体和自由基光引发剂组成。光固化具有很多优点，包括：100%转化为固体组合物、短周期和有限的空间和资本需要量。

15 最近光固化技术已经被用于平面波导的应用中。参见 B.M. Monroe 和 W.K. Smothers, *Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications*, L.A. Hornak, ed., p.145, Dekker, 1992。在其最简单的应用中，将可光固化的组合物涂覆到底物上并按照预定的模式用光进行辐射以在底物上产生(透光)或波导部分。光固化使人们可以用光直接记录精细图案($<1\mu\text{m}$)。通过调整可光固化的组合物或显影条件可以控制底物和底物透光部分之间折射率的差别。

25 由于电讯工业的迅速发展，需要改进用于光波导和互连应用中的可光固化的组合物。为了可用于这些领域中，可光固化的组合物在工作波长下必须高度透明，并且具有较低的固有吸收和散射损失。遗憾的是，在近红外区，其中 1300 和 1550nm 波长优选用于光通信，传统的可光固化材料不具备所需的透明度或较低的固有吸收损失。

30 近红外区的吸收损失产生于高谐波的 C-H 键振动，其中在传统的丙烯酸酯光聚合物中含有碱性分子。将吸收带转移至较高波长的一种方法是用较重元素如氟、氯和溴取代大部分(如果不是所有的)传统材料中的氢原子。参见 T.Kaino, *Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications*, L.A.

Hornak, ed., p. 1, Dekker, 1992. 用氟原子取代氢原子是这些方法中最容易的一种。本领域中已知通过增加聚合物中氟和氢的比例, 可以显著地降低在 1300 和 1550nm 的光损失。近来已经报道一些全氟聚酰亚胺聚合物在光通信中采用的波长内具有非常低的吸收。参见

5 S. Ando, T. Matsuda, 和 5. Sasaki, Chemtech, 1994-12, p. 20. 遗憾的是这些材料不可以光固化。

美国专利 5274174 公开了一类可光固化的组合物, 其中包括一些含氟单体如带有具有低固有吸收损失的全氟或全氟聚醚链。因此能够从包括这些材料的可光固化体系中建立低损失的光互连。

10 然而聚合物结构中的氟取代也导致聚合物的物理特性的一些其它不希望的变化。这种变化之一是折射率的降低。对于高度氟化的丙烯酸酯光聚合物来说, 当 H/F 摩尔比达到 0.25 时折射率降低至 1.32 区域。对于光互连的应用来说, 为了避免光的损失, 重要的是平面波导核心的折射率近似于并优选与光纤维的折射率(通常为 1.45)相配。聚

15 合物中氟取代的另一个问题是使得制得的光聚合物膜的表面能量降低, 这样导致其与其它材料如底物之间粘合力的降低。

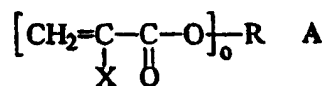
在光波导和互连的应用中, 同样重要的是精确控制和细调在工作波长下光聚合物的折射率。通过将不同屈光率的可光固化单体进行混合, 可以产生理想的折射率。大部分由传统的可光固化的单体制成的

20 光聚合物具有 1.45-1.55 范围的屈光率。根据应用, 通常希望降低光聚合物的折射率。这样做的一种方法是将低折射率的含氟单体与传统以烃为基底的单体进行混合。遗憾的是很难实现, 因为不同单体体系之间的不相容性和不溶性。因此需要提供可光固化的组合物: 其(i)在近红外区具有较低的光损失, (ii)具有接近传统光纤维的折射率;

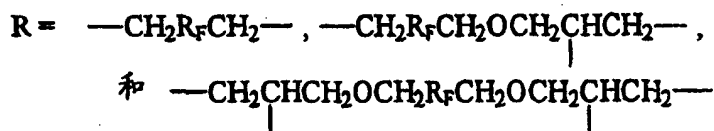
25 和(iii)与传统以烃为基底和高度氟化的单体相容。

发明概述

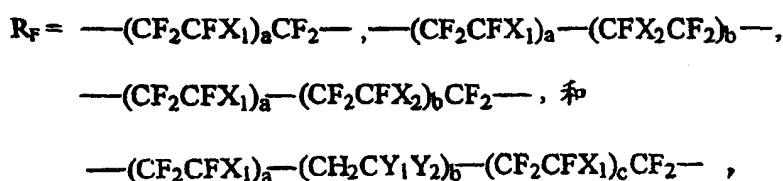
本发明的可光固化单体是含有氟-或溴氟亚烷基链的二-、三-或四-丙烯酸酯并具有下列通式:



其中 o 是 2-4 的整数; X 是 H、F、 CH_3 或 Cl, 优选为 H 或 Cl.



和



5

其中 X_1 是 Cl 或 Br; X_2 是 F、Cl 或 Br; Y_1 和 Y_2 可以相同或不同, 可以为 H、 CH_3 、F、Cl 或 Br; a 、 b 和 c 可以相同或不同, 可以是 1-10 的整数, 优选是 1-7 的整数.

在优选实施方案中, 上面提到的单体含有氯氟-或溴氟亚烷基链, 其包括氯三氟乙烯或溴三氟乙烯重复单元和至少两个丙烯酸酯端基.

这些单体中含有比传统可光固化单体更少的氢原子, 这样大大降低了它们固有的碳-氢键吸收. 此外, 分子中导入氯或溴原子将抵销氯对单体折射率产生的影响, 制得折射率约为 1.40-1.48 的材料. 因此, 本发明的单体尤其可用于 1300-1550nm 波长区的光应用中. 该单体也与传统以烃为基底和高度氟化的单体相容. 由于该相容性, 从而能够精确调节含有这些可光固化单体的可光固化组合物的折射率和其它物理特性.

在第二实施方案中, 本发明涉及包括至少一种本发明可光固化单体和光引发剂的可光固化组合物.

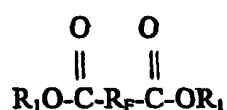
在另一实施方案中, 本发明涉及一种生产含有透光区的光学装置的方法, 其包括:

- a) 将包括本发明的可光固化单体和光引发剂的可光固化组合物膜涂覆到底物上; b) 将所述的组合物在充足的光化辐射下进行图案式曝光, 在底物上形成曝光和未曝光区域; 和 c) 除去未曝光部分的组合物。

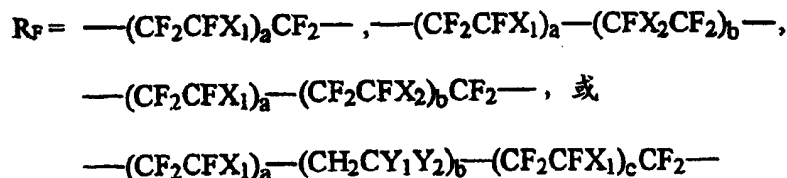
在另一实施方案中, 本发明涉及包括透光区的光学装置, 其中所述的透光区包括本发明的可光固化组合物。

在另一实施方案中, 本发明涉及一种制备式 $\text{HOCH}_2 - \text{R}_F - \text{CH}_2\text{OH}$ 的 α, ω -二醇的方法, 包括将下式 α, ω -二酯

10



- 与氧化铝在足以生成所述的 α, ω -二醇的条件下进行反应; 其中 R_1 是含有 1 - 约 10 个碳原子的直链或支链的烷基;
- 和

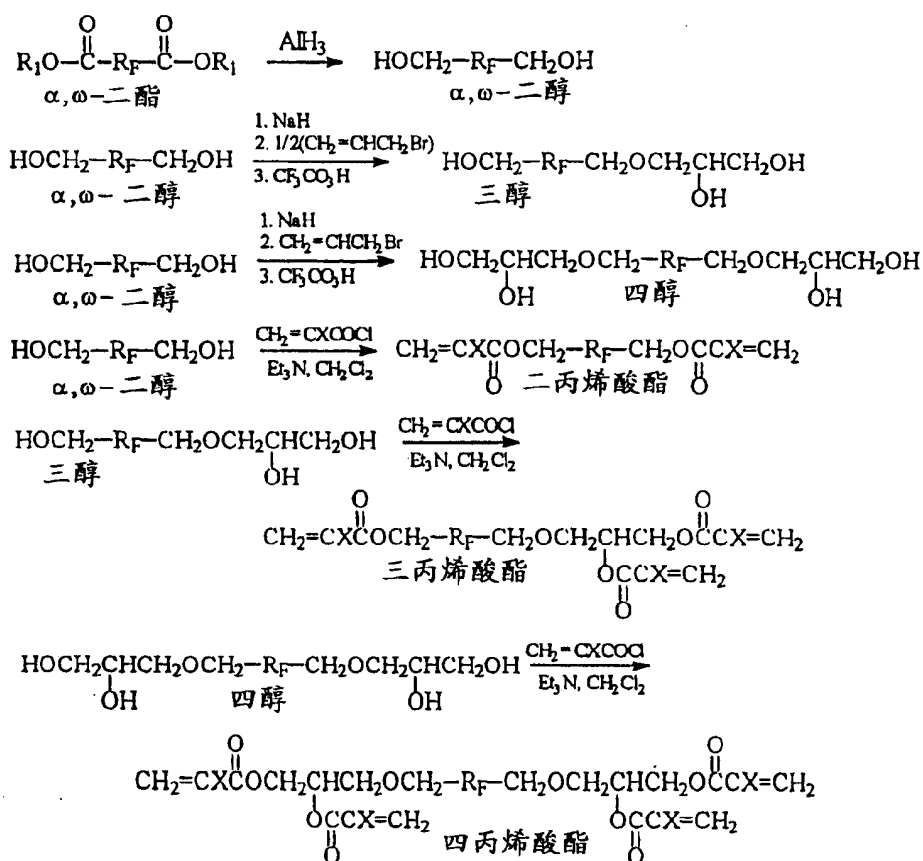


20

其中 $\text{X}_1 = \text{Cl}$ 或 Br ; $\text{X}_2 = \text{F}$ 、 Cl 或 Br ; Y_1 和 Y_2 分别为 H 、 CH_3 、 F 、 Cl 或 Br ; a 、 b 和 c 分别为 1 - 约 10 的整数。

所有本发明的可光固化单体可以使用或采用本领域已知的方法制备。含有氟主链的特定 α, ω -二醇的制备方法是已知的。参见 B. Boutevin, A. Rousseau 和 D. Bosc, Jour. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 30, 1279, 1993; B. Boutevin, A. Rousseau 和 D. Bosc, Fiber and Integrated Optics, 13, 309, 1994; 以及 B. Boutevin 和 Y. Pietrasanta. European Polym. Jour., 12, p. 231, 1976.

本发明的可光固化单体可以按照下面列出的一般反应路线进行制备, 其中 R_F 和 X 的定义前面已经给出, R_1 是含有 1-10、优选 1-3 个碳原子的直链或支链烷基。



α, ω -二酯的制备

α, ω -二酯的制备方法在本领域中是已知的。例如可以通过用氯化铝锂还原卤代三氟乙烯单体的合适调聚物来制备二酯。合适的卤代三氟乙烯单体的实例包括: 氯三氟乙烯(或溴三氟乙烯), 单独或与

其它乙烯基单体如溴三氟乙烯（或氯三氟乙烯）、四氟乙烯、三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯和丙烯的混合物。美国专利 2806865 和 2806866 中描述了制备带有由氯三氟乙烯单体单元组成的氯氟亚烷基链的 α, ω -二酯的方法。

- 5 上述讨论的现有技术方法可以制备出 α, ω -二醇的混合物，因为 α, ω -二酯中的氯和溴被部分还原至氢。申请人意外地发现通过使用氯化铝还原剂可以获得纯（不是混合物）的 α, ω -二醇。下面将比较实施例 1 和实施例 2-4。

三醇和四醇的制备

- 10 α, ω -二醇可以通过本领域已知的方法转化为三醇和四醇。例如通过如下方法可以获得 α, ω -三醇：将 α, ω -二醇与金属氢氧化物碱或金属醇化物碱反应制得 α, ω -二醇的金属盐；将金属盐与烯丙基卤反应制得 α, ω -二醇的烯丙醚；最后将烯丙醚与过氧酸反应制得 α, ω -三醇。参见 Turri, S.; Scicchitano, M.; 和
15 Tonelli, C., Jour. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1966, 34, p. 3263.

二-、三-和四-丙烯酸酯的制备

- 二-、三-和四-丙烯酸酯也可以通过本领域已知的方法制备。例如，通过在有机碱和无水非质子传递溶剂存在下将上述三醇与烯丙
20 酰基卤反应，可以制备本发明的三丙烯酸酯。

除了上述可光固化单体之外，可以将其它本领域已知的可光固化化合物掺入到本发明的可光固化组合物中。这些化合物包括含有至少一个乙烯不饱和端基并且能够通过游离基引发的链增长加聚作用形成高分子量聚合物的单体、低聚物和聚合物。

- 25 合适的单体包括（但不局限于）如下物质的醚、酯和偏酯：丙烯酸和甲基丙烯酸；含有约 2-约 30 个碳原子的芳香族和脂肪族多元醇；和含有约 5-约 6 个碳原子的环脂肪族多元醇。这些类化合物的具体实例是：乙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，二乙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，三乙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，己
30 烷二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，二季戊四醇五丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，烷氧基化双酚-A 二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯（例如，乙

氧基化双酚-A二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯), 丙氧基化双酚-A二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 乙氧基化六氟双酚-A二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯以及上述化合物的混合物。优选单体包括多官能芳香基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。更优选的芳香基丙烯酸酯单体包括基于双酚-A结构的二-、三-和四-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。最优选的芳香基丙烯酸酯单体是烷氧基化双酚-A二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 如乙氧基化双酚-A二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 和乙氧基化六氟双酚-A二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。

合适的低聚物包括(但不局限于)环氧丙烯酸酯低聚物, 脂肪族和芳香族尿烷丙烯酸酯低聚物, 聚酯丙烯酸酯低聚物, 和丙烯酸酯化的丙烯酸低聚物。优选环氧丙烯酸酯低聚物(如Radcure的Ebercryl 600)。

合适的聚合物包括(但不局限于)丙烯酸酯化的聚乙烯醇, 聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 丙烯酸酯化和甲基丙烯酸酯化苯乙烯-马来酸共聚物。优选丙烯酸酯化的苯乙烯-马来酸共聚物如Sartomer出售的Sarbox SR-454。

可光固化组分是由可光固化单体 A 和任意其它上述可光固化的化合物组成。可光固化组分的含量应足以使得在充足光化辐射的曝光下进行光固化并产生图象差异。可光固化组合物中可光固化组分的含量变化可以较宽。通常可光固化组分的含量占全部组合物的约 35 - 约 99.9% (重量)。在一优选实施方案中, 可光固化组分的含量占全部组合物的约 80 - 约 99% (重量), 更优选为约 95 - 约 99% (重量)。单体 A 和其它可光固化化合物的重量比可以为约 1: 9 - 约 9: 1。优选的重量比范围为约 1: 1 - 约 9: 1。

可光固化组合物还包括至少一种光引发剂, 该引发剂可以光解产生能够诱导聚合的活化物质。任何已知用于丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合的光引发剂均可用于本发明的可光固化组合物中。合适的光引发剂包括芳香酮衍生物如二苯酮, 丙烯酸酯化的二苯酮, 菲醌, 2, 3-二氯蒽醌, 苝基二甲基缩酮和其它芳香酮(如安息香), 安息香醚如安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丁醚和安息香苯醚。优选的光引发剂包括 1-羟基-环己基苯基酮(Irgacure 184), 安息香, 安息香乙醚, 安息香异丙醚, 二苯酮, 苝基二甲基缩酮(Irgacure 651), α ,

α -二乙氧基苯乙酮, α , α -二甲氧基- α -羟基苯乙酮(Darocur 1173), 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮(Darocur 2959), 2-甲基-1-[(4-甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙-1-酮(Irgacure 907), 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁-1-酮(Irgacure 369), 聚{1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]2-羟基-2-甲基-丙-1-酮}(Esacure KIP), [4-(4-甲基苯硫基)-苯基]-苯甲酮(Quantacure BMS)和二环腺苷酸酐。最优选的光引发剂是那些在辐射下不会泛黄的光引发剂。这样的光引发剂包括苯并二甲基缩酮(Irgacure 651), α , α -二甲氧基- α -羟基苯乙酮(Darocur 1173), 1-羟基-环己基苯基酮(Irgacure 184), 和 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮(Darocur 2959)。

光引发剂的含量应足以实现可光固化化合物在充足的光化辐射的曝光下的光聚合。基于可光固化组合物的总重量来说, 光引发剂可以包括约 0.01-约 10% (重量), 优选约 0.1-约 6% (重量), 最优选约 0.5-约 4% (重量)。

根据所使用的领域, 本发明的可光固化组合物中也可以加入多种任选的添加剂。这些任选的添加剂的实例包括抗氧化剂、光稳定剂、体积膨胀剂、填料(如二氧化硅和玻璃圆球)、染料、自由基净化剂、对比度增强剂和 UV 吸收剂。抗氧化剂包括这样的化合物如酚, 特别是受阻酚包括 Ciba-Geigy 的 Irganox 1010; 硫化物; 有机硼化合物; 有机磷化合物; 和从 Ciba-Geigy 获得的商品名为 Irganox 1098 的 N, N'-六亚甲基二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯丙酰胺)。光稳定剂, 特别是受阻胺光稳定剂包括(但不局限于)从 Cytec Industries 获得的商品名为 Cyasorb UV3346 的聚[(6-六亚甲基[2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]。体积膨胀的化合物包括这样的材料如已知为 Bailey's 单体的螺旋单体。合适的染料包括亚甲绿、亚甲蓝等。合适的自由基净化剂包括氧气、受阻胺光稳定剂、受阻酚和 2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶氧自由基(TEMPO)。合适的对比度增强剂包括其他自由基净化剂。UV 吸收剂包括苯并三唑和羟基二苯甲酮。基于组合物的总重量计算, 这些添加剂所包括的量可以为约 0-约 6%, 优选为约 0.1%-约 1%。优选的是, 所有可光固化组合物的组分彼此

混合，更优选是以基本均匀混合物的形式。

本发明的可光固化的组合物可用于形成光学装置的透光元件。这种装置的实例是平面光学平板波导管、通道光波导管、肋形波导管、光耦合器和分流器。本发明的可光固化的组合物也可用于形成负性光刻胶和其他平版印刷元件如印刷板。在本发明的一优选实施方案中，可光固化的组合物用于生产包括含有透光元件底物的波导管。通过将本发明的可光固化组合物的膜涂覆到合适底物的表面上形成这种波导管。该膜可以通过本领域任何已知的方法形成，如旋涂、浸涂、槽涂（slot coating）、辊涂、刮片和蒸发。

底物可以是希望在其上面能形成波导的任意材料，包括半导体材料如硅、氧化硅和砷化镓。在底物上的透光区是由折射率低于底物的可光固化材料制成的情况下，必须在加入可光固化的组合物之前，将其折射率低于底物折射率的中间缓冲层涂覆到底物上。否则，波导中的光损失将无法接受。合适的缓冲物是由半导体氧化物、较低折射率的聚合物或旋转（spin-on）的二氧化硅玻璃材料制成。

一旦将可光固化组合物的膜涂覆到底物上，为了描绘出透光区将光化辐射直接作用到膜上。也就是说，透光装置的位置和尺寸是由底物膜表面上的光化辐射模式决定的。本发明的光聚合物通常是通过将可光固化的组合物在充足的光化辐射下暴露制备而成的。对于本发明来说，“充足的光化辐射”是指在可光固化的组合物中产生希望程度的聚合作用所需的波长的光能、强度和持续时间。合适光化辐射的光源包括光谱的可见、紫外或红外区中的光，以及电子束、离子或中子束或 X-射线辐射。光化辐射的形式可以是不连贯光或连贯光如来自激光器中的光。

光源、曝光步骤、时间、波长和强度变化可以较宽，这取决于所需的聚合程度、光聚合物的折射率和其他本领域普通技术人员已知的因素。这些因素的选择和优化对于本领域技术人员来说是熟知的。

优选的是，光化激发在相对短波长（或高能量）的辐射下进行，这样使得在操作之前通常会碰到的辐射（如室内灯光）下的曝光将不会过早地使可聚合的材料产生聚合。本发明的可光固化组合物聚合所需的能量通常为约 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ - 约 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，通常的曝光时间为约 0.1 秒 - 约 5 分钟。

可光固化的组合物在底物表面上被聚合形成预定图案之后，然后将图案显影以除去无图案部分。可以使用任何传统的显影方法如用溶剂冲洗未照射的组分。合适的溶剂包括极性溶剂，如醇和酮。最优选的溶剂是丙酮、甲醇、四氢呋喃和乙酸乙酯。

5 下面非限制的实施例将用来阐述本发明。

实施例 1. 用氢化铝制备和还原 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ α , ω -二酯

A. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的制备

10 向 225 份 $\text{CCl}_3(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Br}$ 中加入 290 份含 50% 三氧化硫的发烟硫酸。搅拌混合物并将混合物由室温逐渐加热至 170°C 。将混合物保持在此温度下 6 小时然后冷却至 0°C 。冷却后，向混合物中滴加 240 份甲醇。然后将溶液加热至 150°C 2 小时，冷却至室温并倒入 200 份冰水中。然后用醚萃取该溶液，随后蒸发醚层（“醚处理”）。接着将该溶液蒸馏制得 133 份二甲酯，获得 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 15 （81% 产率）。该产物的表征结果与所示结构相一致。

B. 用氢化铝将 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 还原至 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

在氮气中在 0°C 下搅拌含 310 份 1.04M LiAlH_4 的四氢呋喃溶液。向该溶液中缓慢加入 17.8 份 100% 硫酸。在室温下将该溶液再搅拌 1 20 小时。在沉降硫酸锂沉淀后，收集 240 份 AlH_3 (0.91M) 的上层清液。向 0°C 下搅拌的 240 份 AlH_3 溶液中缓慢加入含 33.7 份上述制备的二酯的 450 份四氢呋喃溶液。 AlH_3 与 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的摩尔比为 2.6:1。一小时后，将过量的氢化物小心用 20 份四氢呋喃和水的 1:1 混合物进行水解。醚处理和蒸馏之后，获得 28 份二醇， $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (定量)。该产物的表征结果与所示结构相一致。 25

实施例 2. 用氢化铝锂还原 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ α , ω -二酯

在氮气中在 0°C 下搅拌含 180 份 1.04M LiAlH_4 的四氢呋喃溶液。向该溶液中缓慢加入含 30 份二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的 450 30 份四氢呋喃溶液。 LiAlH_4 与二酯的摩尔比为 2.6:1。一小时后，将过量的氢化物小心用 20 份四氢呋喃和水的 1:1 混合物进行水解。醚处理后，获得 25 份粗产物。GC-MS 分析鉴定该粗产物为 3 种主要产物

的混合物：目标二醇其中仅酯基被还原， $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ； $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二醇其中一个氯原子被还原和 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFH})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 其中两个氯原子均被还原。制得产物中的比例分别为 60: 35: 5.

5 实施例 3. 用氢化铝锂 - 氯化铝复合物还原 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ α , ω - 二酯

在氮气中在 0℃ 下搅拌含 165 份 1.04M LiAlH_4 的四氢呋喃溶液。向该溶液中缓慢加入 22 份无水氯化铝。混合物搅拌一小时。然后缓慢加入含 30 份二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的 450 份四氢呋喃
10 溶液。 $\text{LiAlH}_4:\text{AlCl}_3:\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的摩尔比分别为 2.2:2.2:1. GC-MS 分析鉴定出粗产物中含有氯被还原的二醇。

实施例 4. 用硼氢化钠还原 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

在氮气中在 0℃ 下, 向含有 30 份二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的 450 份四氢呋喃的搅拌溶液中缓慢加入含有 150 份 0.5M 硼氢化钠
15 的 2-甲氧基乙基醚。 NaBH_4 : 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的摩尔比为 2.0:1. GC-MS 分析鉴定出粗产物中含有氯被还原的二醇。

实施例 1-4 的结果列于下面表 1 中。

表 1

实施例:	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
还原剂 (RA) *	AlH_3	LiAlH_4	$\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$	NaBH_4
RA 与二酯的比例				
理论	1.5:1	2:1	2:1	2:1
实际	2.6:1	2.5:1	2.2:1	2:1
氯被还原	-	+	+	+

20 *所有试验均在 THF, 0℃ 下进行。

该结果表明即使当氢化铝过量, 也不会导致还原的二醇中氯原子被还原。

实施例 5. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 二丙烯酸酯的制备

25 将 80 份实施例 1 中制备的二醇与 56.3 份三乙胺和 100 份二氯甲

烷混合并冷却至 0℃。在搅拌下和氮气中，向该溶液中缓慢加入含有 50 份新蒸馏出的丙烯酰氯的 100 份二氯甲烷。加完后，将混合物再搅拌 24 小时并使温度返回至室温。混合物用水处理再用乙醚处理。粗产物通过硅胶柱色谱 (Merck#60) 进行纯化，用乙酸乙酯和己烷的混合物洗脱。获得 28 份纯化的二丙烯酸酯 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2$ 。表征结果与所示结构相一致。

¹⁹F-NMR [δ

(CF_3COOH), ppm]: 31.1 (2F), 35.5 (4F), 和 53.6 (2F); ¹H-NMR [δ, ppm]: 4.66 (t, 4H), 6.13 (ABX, 6H); 质谱: 454 (M^+ , 0.35%), 452 (M^+ , 0.57%), 426 ($[\text{M}-\text{CO}$ 或 $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 0.42%), 424 ($[\text{M}-\text{CO}$ 或 $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 0.63%), 383 ($[\text{M}-\text{CH}_2=\text{CHCO}_2]^+$, 0.21%), 381 ($[\text{M}-\text{CH}_2=\text{CHCO}_2]^+$, 0.31%), 85 ($[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2]^+$, 5.13%), 55 ($[\text{CH}_2=\text{CHCO}]^+$, 100%); IR [膜, cm^{-1}]: 2982 (w), 1747(vs), 1637(m), 1412(vs), 1299(s), 1262(s), 1165(vs), 1110(s), 974(s), 806(m).

10 实施例 6. $\text{CH}_2=\text{CClCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CCl}=\text{CH}_2$ α, Cl - 二丙烯酸酯的制备

按照上面实施例 5 中所述的步骤将下列物料进行反应: 44.5 份实施例 1 中制备的二醇, 31.3 份三乙胺, 14 份 α - 氯代丙烯酰氯和 100 份二氯甲烷。获得 31 份 $\text{CH}_2=\text{CClCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CCl}=\text{CH}_2$ 。表征结果与所示结构相一致。

15 实施例 7. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2$ 二丙烯酸酯的制备

按照上面实施例 5 中所述的步骤将下列物料进行反应: 93 份 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二醇 (按照实施例 1 制备), 54 份三乙胺, 61 份丙烯酰氯和 250 份二氯甲烷。获得 22 份纯的 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2$ 二丙烯酸酯。表征结果与所示结构相一致。

¹⁹F-NMR

[δ (CF₃COOH), ppm]: 29.5 ~ 32.0(m, 6F), 36.0(s, 4F), 49.6 ~ 55.0(m, 4F); ¹H-NMR [δ , ppm] 4.6(t, J = 13.6 Hz, 4H), 6.1(ABX 体系, 6H); MS: 684 (M⁺, 0.25), 576 ([HOCH₂(CF₂CFC1)₄CF₂CH₂OH]⁺, 1.60), 460 ([HOCH₂(CF₂CFC1)₃CF₂CH₂OH]⁺, 1.67), 433 ([CH₂=CHCO₂CH₂(CF₂CFC1)₃]⁺), 344 ([HOCH₂(CF₂CFC1)₂CF₂CH₂OH]⁺, 0.71), 317 ([CH₂=CHCO₂CH₂(CF₂CFC1)₂]⁺, 0.24), 135 ([CH₂=CHCO₂CH₂CF₂]⁺, 4.93), 85 ([CH₂=CHCO₂CH₂]⁺, 7.13), 55 ([CH₂=CHCO]⁺, 100); IR [膜, cm⁻¹]: 2983(w), 1748(vs), 1637(m), 1411(s), 1261(s), 1165(vs), 1122(vs), 971(vs), 806(s).

实施例 8. [CH₂=CHCO₂CH₂(CF₂CFC1)₂]₂ 二丙烯酸酯的制备

A. Cl₃CCF₂CFC1CF₂CFC1CFC1CF₂CFC1CF₂CCl₃ (α, ω - 二酯的前体)

5 的制备

将 86 份乙酐、105 份二氯甲烷、12.7 份锌粒和 81.8 份 Cl₃C(CF₂CFC1)₂Br 的混合物在 45℃ 下搅拌 2 小时。从混合物中除去未反应的锌并加入 40 份水。然后将乙酐通过滴加 50 份 3N H₂SO₄ 进行水解, 用含水碳酸钠洗涤混合物, 用乙醚处理然后蒸馏。13.4 份未反应的 Cl₃C(CF₂CFC1)₂Br 和 44.1 份残余物显示两个 GC 峰, 相对强度为 1: 6. 然后将残余物转移到含有 125 份 1, 1, 2-三氯三氟乙烷的石英管中。将氯气吹入混合物 4 小时, 同时在室温下用紫外灯照射该管。除去溶剂和分馏后, 获得 44.5 份单偶合产物 Cl₃CCF₂CFC1CF₂CFC1CFC1CF₂CFC1CF₂CCl₃。 ¹⁹F-NMR (δ CF₃COOH, ppm): 17.3-29.2 (8F), 41.0-48.6 (4F)。

B. H₃CO₂C(CF₂CFC1)₂-(CFC1CF₂)₂CF₂CO₂CH₃ α, ω - 二酯的制备

将 44.5 份 Cl₃CCF₂CFC1CF₂CFC1CFC1CF₂CFC1CF₂CCl₃ 按照上面实施例 1A 中所述的步骤进行反应制得 30 份 H₃CO₂C(CF₂CFC1)₂-(CFC1CF₂)₂CF₂CO₂CH₃ α, ω - 二酯。表征结果与所示结构相一致。

20 C. HOCH₂(CF₂CFC1)₂-(CFC1CF₂)₂CF₂CH₂OH α, ω - 二醇的制备

将 30 份 H₃CO₂C(CF₂CFC1)₂-(CFC1CF₂)₂CF₂CO₂CH₃ 按照上面实施例 1B 中所述的步骤进行反应制得 26 份 HOCH₂(CF₂CFC1)₂-(CFC1CF₂)₂CF₂CH₂OH α, ω - 二醇。表征结果与所示结构相一致。

D. $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2-]_2$ 二丙烯酸酯的制备

将 13 份 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2-(\text{CFC1CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 按照上面实施例 5 中所述的步骤进行反应制得 15 份 $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2-]_2$ 。表征结果与所示结构相一致。

5 实施例 9. $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ α, ω -四醇的制备

按照上面实施例 1 中所述的步骤制备 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二醇。然后在 0°C 下向含有 46.1 份 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二醇的 200 份无水叔丁醇的搅拌溶液中, 缓慢加入含有 21.6 份叔丁醇钾的 100 份叔丁醇溶液。2 小时后, 将混合物的温度上升至 30°C 并加入 25 份烯丙基溴。混合物搅拌过夜。过滤和真空除去过量烯丙基溴和大部分叔丁醇之后, 将残余物倒入 300 份水中。醚处理后, 获得 54 份二烯丙基产物。 ^{19}F 和 ^1H -NMR 证实了完全烯丙基化。

然后将 54 份二烯丙基产物溶解于 200 份二氯甲烷中并加入 20 份三氟乙酸三乙铵和 10 份三氟乙酸的混合物。然后向该冷却的混合物中加入三氟过氧乙酸溶液(通过在 0°C 下向 25 份三氟乙醇中缓慢加入 11 份 35% 过氧化氢制得)。将得到的混合蜡搅拌 2 小时。6 小时后, 将混合物倒入冰水中。用水进一步洗涤有机层并真空干燥制得 50 份 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 四醇。表征结果与所示的结构相一致。

实施例 10. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 四丙烯酸酯的制备

将 25 份 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 按照上面实施例 5 中所述的步骤进行反应制得 15 份 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 四丙烯酸酯。表征结果与所示的结构相一致。

实施例 11. $\text{CH}_2=\text{CC1CO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CC1}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CC1}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CC1}=\text{CH}_2$ 四- α -Cl-丙烯酸酯的制备

将 25 份 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 按照上面实施例 6 中所述的步骤进行反应制得 12 份 $\text{CH}_2=\text{CC1CO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CC1}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CC1}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CC1}=\text{CH}_2$ 四- α -Cl-丙烯酸酯。

$\text{CCl}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CCl}=\text{CH}_2$ 四- α -Cl-丙烯酸酯。表征结果与所示的结构相一致。

实施例 12. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 三丙烯酸酯的制备

5 将 25 份 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 三醇(按照上述实施例 9 中所述的步骤制备,不同的是二醇原料的量为双份(92 份))按照上面实施例 5 中所述的步骤进行反应制得 10 份 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 三丙烯酸酯。表征结果与所示的结构相一致。

10 实施例 13. 传统以烃为基底的二丙烯酸酯、高度氟化的二丙烯酸酯和本发明氯氟二丙烯酸酯的屈光率和近红外吸收的比较。

在下面表 2 中比较了三种二丙烯酸酯单体的屈光率和近红外吸收。

15

表 2

	折射率*	近红外吸收**
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	1.4221	最低
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	1.3891	中等
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	1.4560	最高

(*) 使用 Abbe 折射计在 589nm 下测试

(**) 在 2mm 的石英池中三种单体在 1300 和 1550nm 吸收的相对比较

20 该实施例证实了本发明的氯氟丙烯酸酯的屈光率接近于光纤维的屈光率,这样使得它们比高度氟化的二丙烯酸酯更适合于光互连应用。该数据也显示了本发明的二丙烯酸酯具有较低的 IR 吸收,这样使得它们适合于低损失的光应用中。

实施例 14-22. 用于制备下面描述的光聚合物的一般步骤

25 将用于下面实施例中的可光固化单体和光引发剂在一棕色的玻璃容器中在氮气及 30-50℃下搅拌 5-8 小时。然后将混合物通过 0.2 微米的 PTFE 膜进行压滤得到一均匀清澈的可光固化的组合物。将该组合物在硅片或石英板上进行旋涂形成 2-10 微米厚的液体层。然后

将该板在中压水银紫外灯下及氩气中照射 0.1 - 60 秒, 得到一坚固的固体涂层。

实施例 14. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 光聚合物的制备

- 5 将上面实施例 5 中制备的单体与 2.0 重量%的 α , α -二甲氧基- α -羟基苯乙酮(Darocur 1173)进行混合形成一均匀的组合物, 并按照上述的步骤进行光固化。得到的产物为一清澈、坚固的固体聚合物膜。单体和聚合物的屈光率分别为 1.4221(在 589nm 下)和 1.4586(在 633nm 下)。

- 10 实施例 15. $\text{H}_2\text{C}=\text{CClCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CCl}=\text{CH}_2$ 光聚合物的制备

将上面实施例 6 中制备的单体与 2.0 重量%的苯并二甲基缩酮(Irgacure 651)进行混合形成一均匀的组合物, 并按照上述的步骤进行光固化。得到的产物为一清澈、坚固的固体聚合物膜。

- 15 实施例 16. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 光聚合物的制备

- 将上面实施例 7 中制备的单体与 1 重量%的 LR 8893X(Ciba-Geigy)进行混合形成一均匀的组合物, 并按照上述的步骤进行光固化。得到的产物为一清澈、坚固的固体聚合物膜。单体和聚合物的屈光率分别为 1.4232(在 589nm 下)和 1.4416(在 810nm 下)。

实施例 17. $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_2-]_2$ 光聚合物的制备

- 将上面实施例 8 中制备的单体与 1.5 重量%的苯并二甲基缩酮(Irgacure 651)进行混合形成一均匀的组合物, 并按照上述的步骤进行光固化。得到的产物为一清澈、坚固的固体聚合物膜。单体和聚合物的屈光率分别为 1.4482(在 589nm 下)和 1.4724(在 633nm 下)。

实施例 18. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_3$

$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 四丙烯酸酯的制备

- 将实施例 10 中制备的单体与 1.5 重量%的苯并二甲基缩酮(Irgacure 651)进行混合制得一均匀的组合物。将该组合物按照上述的步骤进行光固化。得到的产物为一清澈、坚固的固体聚合物膜。

实施例 19. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (A) 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{CClCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCI})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CCl}=\text{CH}_2$ (B) 混合物的制备

将单体 A 和 B 按照三种重量比：10.3/89.7;32.6/67.4;和 49.4/50.6 一起混合，并将每种情况下得到的混合物与 1 重量% 作为光引发剂的 LR 8893X 混合。每种组合物按照上述步骤进行光固化。得到的可光固化组合物和由这些组合物制得的光固化的聚合物的屈光率列于下面表 3 中：

表 3

可光固化组合物中单体的比例 (A/B)	可光固化组合物的折射率	光固化的聚合物在 810nm 下的折射率	光固化的聚合物在 1550nm 下的折射率
10.3/89.7	1.4377	1.4552	1.4505
32.6/67.4	1.4349	1.4498	1.4470
49.4/50.6	-	1.4488	1.4425

该实施例表明可以混合本发明的二丙烯酸酯形成所需折射率的聚合物。

10 实施例 20. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 炔二丙烯酸酯 $[(\text{CH}_3)\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2]_2$ (EBDA SR-349) 混合物的制备

将 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 单体与 $[(\text{CH}_3)\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2]_2$ (乙氧基化的双酚-A-二丙烯酸酯, EBDA, Sartomer SR349) 分别按 11.2/88.8 的重量比进行混合得到一均匀的混合物。将 LR 8893X (0.7 重量%) 加入到混合物中作为光引发剂。将组合物按照上面实施例 21 中所述的步骤进行光固化。得到的产物为一清澈、坚固的固体聚合物膜。可光固化的组合物和光聚合物的屈光率分别为 1.4429 (在 589nm 下) 和 1.4512 (在 1550nm 下)。

20 该实施例表明本发明的二丙烯酸酯可以与其他传统的以炔为基底的单体结合(相容)。

实施例 21. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 氟化二丙烯酸酯 $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2$ 混合物的制备

25 将 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 单体与高度氟化的二丙烯酸酯 $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2$ 分别按 70/30 的重量比进行混合得到一均匀的混合物。将 LR 8893X (0.7 重量%) 加入到该组合物中作为光引发剂。将组合物按照上面所述的步骤

进行光固化。得到的产物为一清澈、坚固的固体聚合物膜。可光固化的组合物和光固化的聚合物的屈光率分别为 1.4092(在 589nm 下)和 1.4289(在 633nm 下)。

两种均聚物 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 和
5 $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2$ 的屈光率分别为 1.4435(在 633nm 下)和 1.3484(在 633nm 下)。

该实施例表明本发明的二丙烯酸酯可以与高度氟化的单体结合(相容)。

实施例 22. 使用本发明的氯氟二丙烯酸酯制备聚合物波导管

10 将实施例 14-21 中的每个可光固化的组合物涂覆到玻璃基底上,膜厚为 6-10 μm 。将该涂层在氮气中使用来自水银-氙弧光灯的光(11.3mW/cm²)通过石英掩板照射 30 秒。将该掩板设计成生产单模星状耦合器,该耦合器由宽度为 5.5-8.5 μm 的渐变波导管组成,波导管之间的距离减少至 3.5 μm 。曝光后,该涂层通过用丙酮从头到尾地冲洗进行显影,制备出厚度约为 5-9 μm 的独立的肋形波导管。
15