

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018534 A1

(51) 国際特許分類: C08F 36/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010590

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-240009 2002 年 8 月 21 日 (21.08.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)
[JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目
1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 児玉 俊一 (KODAMA, Shun-ichi) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 金子 勇 (KANEKO, Isamu) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 横小路 修 (YOKOKOJI, Osamu) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 岡田 伸治 (OKADA, Shinji) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 武部 洋子 (TAKEBE, Yoko) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横

浜市 神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 川口 泰秀 (KAWAGUCHI, Yasuhide) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINE COMPOUNDS, FLUOROPOLYMERS, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 含フッ素化合物、含フッ素ポリマー及びその製造方法

(57) Abstract: The invention provides fluoropolymers which bear functional groups in high contents and can therefore fully exhibit the characteristics of the functional groups and which do not bring about a drop in T_g, namely, fluoropolymers comprising monomer units formed by cyclopolymerization of a fluorinated diene having a functional group as represented by the general formula (1): $CFR^1=CR^2-Q-CR^3=CHR^4$ (1) wherein R¹ to R⁴ are each independently hydrogen, fluoro, alkyl having at most eight carbon atoms, or alicyclic hydrocarbyl, with the provisos that at least one of R¹ to R⁴ is alicyclic hydrocarbyl and that the alkyl or the alicyclic hydrocarbyl may be substituted with fluoro, alkyl, or fluoroalkyl; and Q is a divalent organic group having a blocked acid group capable of being developed with acid into an acid group or an organic group convertible into the blocked acid group.(57) 要約: 官能基の濃度が高く充分な官能基の特性を得ることができ、かつ、T_gの低下をもたらさない含フッ素ポリマーを提供すること。式(1)で表される官能基含有含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有する含フッ素ポリマー。 $CFR^1=CR^2-Q-CR^3=CHR^4$ (1) (式中、R¹~R⁴は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数8以下のアルキル基、または環状脂肪族炭化水素基を表し、少なくとも1つは環状脂肪族炭化水素基である。アルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の水素原子はフッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Qは2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

WO 2004/018534 A1

明 細 書

含フッ素化合物、含フッ素ポリマー及びその製造方法

<技術分野>

本発明は、新規な含フッ素化合物、官能基を有する改良された含フッ素環構造を有するポリマー、及びその製造方法に関する。

<背景技術>

官能基を有する含フッ素ポリマーとして、フッ素系イオン交換膜や硬化性フッ素樹脂塗料などに使用されている官能基含有含フッ素ポリマーが知られているが、これらはすべて主鎖が直鎖状ポリマーであり、テトラフルオロエチレンに代表されるフルオロオレフィンと官能基を有するモノマーとの共重合により得られる。

また、官能基を含有しかつ主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーも知られている。主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーに官能基を導入する方法としては、重合で得られたポリマーの末端基を利用する方法、ポリマーを高温処理してポリマーの側鎖、または末端を酸化分解せしめて官能基を形成する方法、官能基を有するモノマーを共重合させ、必要に応じて加水分解などの処理を加えることによって導入する方法などが知られている（特開平4-189880号公報、特開平4-226177号公報及び特開平6-220232号公報参照）。

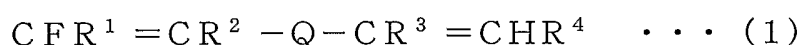
主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーに官能基を導入する方法としては前述した方法があるが、ポリマーの末端基を処理することにより官能基を導入する方法では官能基濃度が低く、十分な官能基の特性が得られないという欠点がある。また官能基を有するモノマーを共重合させて導入する方法では、官能基濃度を高くするとガラス転移温度（ T_g ）の低下による機械特性の低下などの問題が生じる。

本発明が解決しようとする課題は、官能基の濃度が高く十分な官能基の特性を得ることができ、かつ、T_gの低下をもたらさない含フッ素ポリマー、その製造方法及びこのポリマーを製造するための含フッ素化合物を提供することである。

＜発明の開示＞

本発明は、含フッ素脂肪族環に直接結合した官能基や官能基含有有機基を有する含フッ素ポリマーにかかわる下記の発明である。

式（１）で表される官能基含有含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有することを特徴とする含フッ素ポリマー。



（式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数８以下のアルキル基、または環状脂肪族炭化水素基を表し、少なくとも１つは環状脂肪族炭化水素基である。アルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の炭素原子の一部はヘテロ原子やカルボニル基で置換されていてもよく、またアルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の水素原子の一部はフッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Qは２価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。）

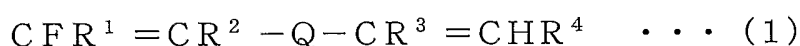
上記含フッ素ポリマーは式（１）で表される含フッ素ジエンをラジカル重合開始源等の存在下に環化重合させることにより製造される。本発明はまたこの製造方法にかかわる下記の発明である。

上記の式（１）で表される含フッ素ジエンを環化重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。

本発明の含フッ素ポリマーは高T_gのポリマーとすることが容易であり、また、特性発現に十分な官能基濃度を有するポリマーとすることもできる。

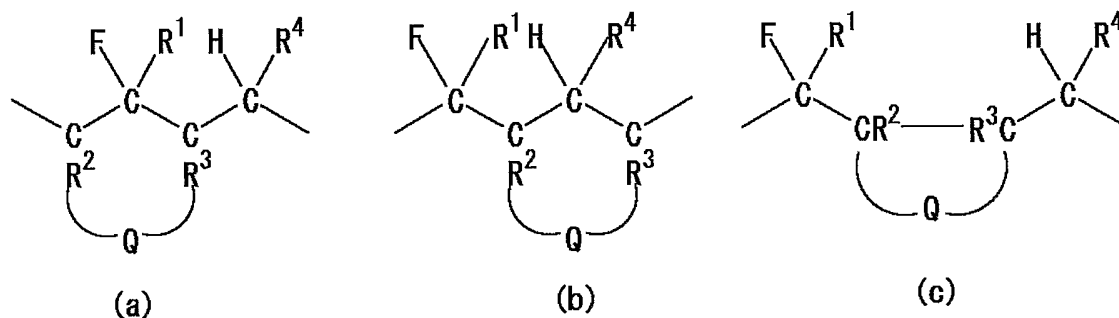
＜発明を実施するための最良の形態＞

本発明によって環側鎖に官能基を有する含フッ素環化ポリマーを製造することが可能になった。つまり本発明は式（１）で表される官能基含有含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有するポリマー及びその製造方法を提供するものである。



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数 8 以下のアルキル基、または環状脂肪族炭化水素基を表し、少なくとも 1 つは環状脂肪族炭化水素基である。アルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の炭素原子の一部はヘテロ原子やカルボニル基で置換されていてもよく、またアルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の水素原子の一部はフッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Q は 2 価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。）

式（１）で表される含フッ素ジエン（以下、「含フッ素ジエン（１）」という。）の環化重合により、以下の（a）～（c）のモノマー単位が生成すると考えられ、分光学的分析の結果等より含フッ素ジエン（１）の環化重合体は、モノマー単位（b）、モノマー単位（c）またはその両者を主たるモノマー単位として含む構造を有する重合体と考えられる。なお、この環化重合体の主鎖とは重合性不飽和結合を構成する炭素原子（含フッ素ジエン（１）の場合は重合性不飽和二重結合を構成する 4 個の炭素原子）から構成される炭素連鎖をいう。

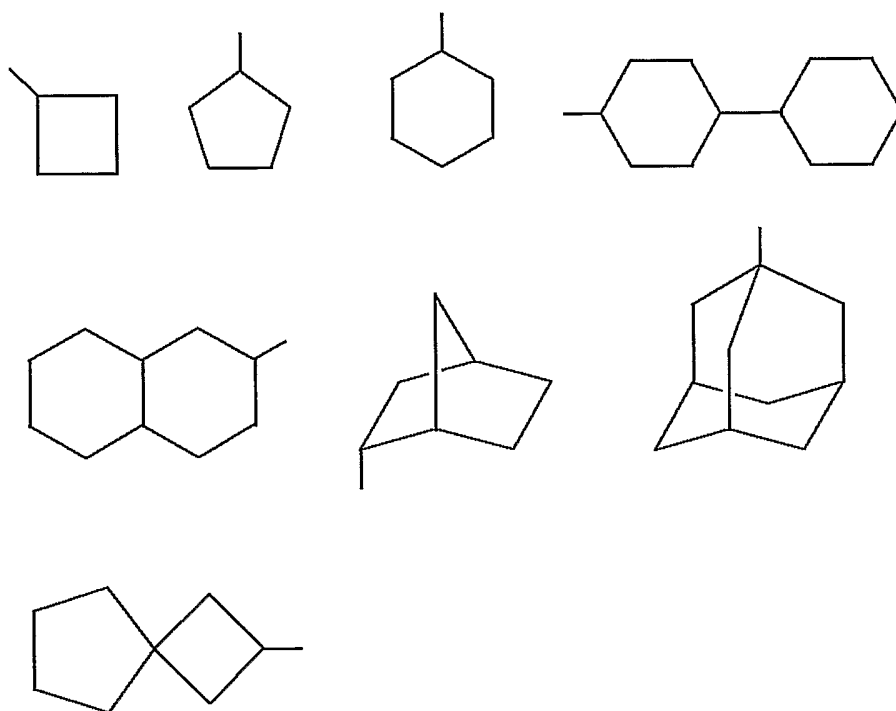


式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数8以下のアルキル基、または環状脂肪族炭化水素基を表し、少なくとも1つは環状脂肪族炭化水素基である。この環状脂肪族炭化水素基としては、炭素数が4以上の環状脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数が4以上の飽和炭化水素基がより好ましく、炭素数が4～10の飽和炭化水素基が特に好ましい。アルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の炭素原子の一部はヘテロ原子やカルボニル基で置換されていてもよく、またアルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の水素原子の一部はフッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

R^1 及び R^2 としてはフッ素原子またはトリフルオロメチル基が好ましい。 R^3 及び R^4 としては水素原子またはメチル基または環状脂肪族炭化水素基が好ましく、少なくともどちらか一方は環状脂肪族炭化水素基である。

環状脂肪族炭化水素基としては、環状構造を少なくとも1つ持つ炭化水素基であることが好ましく、環状構造を少なくとも1つ持つ飽和炭化水素基であることがさらに好ましく、以下に示すようなシクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基等の単環式飽和炭化水素基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基等の複環式飽和炭化水素基、1-デカヒドロナフチル基又は2-デカヒドロナフチル基等の多環式飽和炭化水素基、1-ノルボルニル基、1-アダマンチル基等の架橋環式飽和炭化水素基、スピロ[3.4]オクチル基等のスピロ炭化水素基等が

含まれる。



また、上記環状脂肪族炭化水素基の炭素原子の一部に代わって酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子やカルボニル基が環に入ってもよく、環状脂肪族炭化水素基の水素原子の一部がフッ素原子、アルキル基（炭素数1～6であることが好ましい。）又はフルオロアルキル基（炭素数1～6であることが好ましい。）で置換されていてもよい。

Qは2価の有機基であってかつ酸性基を発現することができるブロック化酸性基（以下、単に「ブロック化酸性基」という。）またはブロック化酸性基に変換しうる基（以下、「前駆体基」という。）を有する有機基を表す。Qが前駆体基を有する2価の有機基である場合は含フッ素ジエン（1）の環化重合後、重合体中の前駆体基はブロック化酸性基に変換される。

本発明における含フッ素ポリマーはブロック化酸性基を有する。含フッ素ジエン（1）がブロック化酸性基を有する場合はその環化重合により該含フッ素ポリ

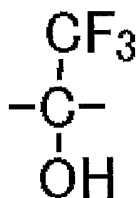
マーが得られ、含フッ素ジエン（１）が前駆体基を有する場合はその環化重合により得られた重合体の前駆体基をブロック化酸性基に変換することにより該含フッ素ポリマーが得られる。前駆体基としては、酸性基や酸性基に変換しうる基がある。酸性基はブロック化剤と反応させてブロック化酸性基に変換しうる。酸性基に変換しうる基としては目的ブロック化酸性基以外のブロック化酸性基であってもよい。ブロック部分の変換により目的とするブロック化酸性基に変換しうる。本発明における含フッ素ポリマーのブロック化率（ブロック化酸性基とブロック化されていない酸性基の合計に対するブロック化酸性基の割合）は１０～１００モル％が好ましく、特に１０～９０モル％が好ましい。

Ｑにおける両端の結合手間の最短距離は原子数で表して２～６原子であることが好ましく、特に２～４原子であることが好ましい（以下、この最短距離を構成する原子列を「主幹部」という。）。主幹部を構成する原子は炭素原子のみからなっているとしてもよく、炭素原子と他の２価以上の原子とからなっているとしてもよい。炭素原子以外の２価以上の原子としては、酸素原子、イオウ原子、１価の基で置換された窒素原子などがあり、特に酸素原子が好ましい。酸素原子等はＱの両末端のいずれかまたは両方に存在していてもよく、Ｑ中の炭素原子間に存在していてもよい。

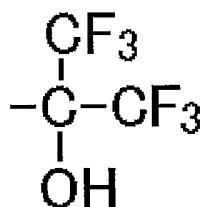
Ｑ中の主幹部には少なくとも１個の炭素原子が存在し、またＱ中の主幹部を構成する炭素原子の少なくとも１個にはブロック化酸性基、前駆体基、またはブロック化酸性基もしくは前駆体基を含む有機基が結合している。これら特定の基以外に主幹部を構成する炭素原子等には水素原子やハロゲン原子（特にフッ素原子が好ましい。）が結合し、またアルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、その他の有機基が結合していてもよく、これらの有機基に含まれる炭素数は１～６が好ましい。

酸性基としては、酸性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基などがあり、特に

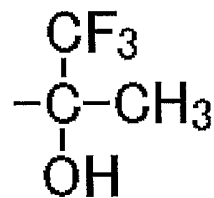
酸性水酸基及びカルボン酸基が好ましく、酸性水酸基が最も好ましい。酸性水酸基とは、酸性を示す水酸基であり、たとえばアリール基の環に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）、パーフルオロアルキル基（炭素数1～2のパーフルオロアルキル基が好ましい。）が結合した炭素原子に結合した水酸基、ジフルオロメチレン基に結合した水酸基、第3級炭素原子に結合した水酸基などがある。特に1または2個のパーフルオロアルキル基が結合した炭素原子に結合した水酸基が好ましい。パーフルオロアルキル基がトリフルオロメチル基の場合、たとえば、下記式（d-1）で表される2価の基における水酸基（すなわち、ヒドロキシトリフルオロメチルメチレン基の水酸基）や下記式（d-2）や下記式（d-3）で表される1価の基における水酸基（すなわち、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基や1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基の水酸基）が好ましい。



(d-1)



(d-2)

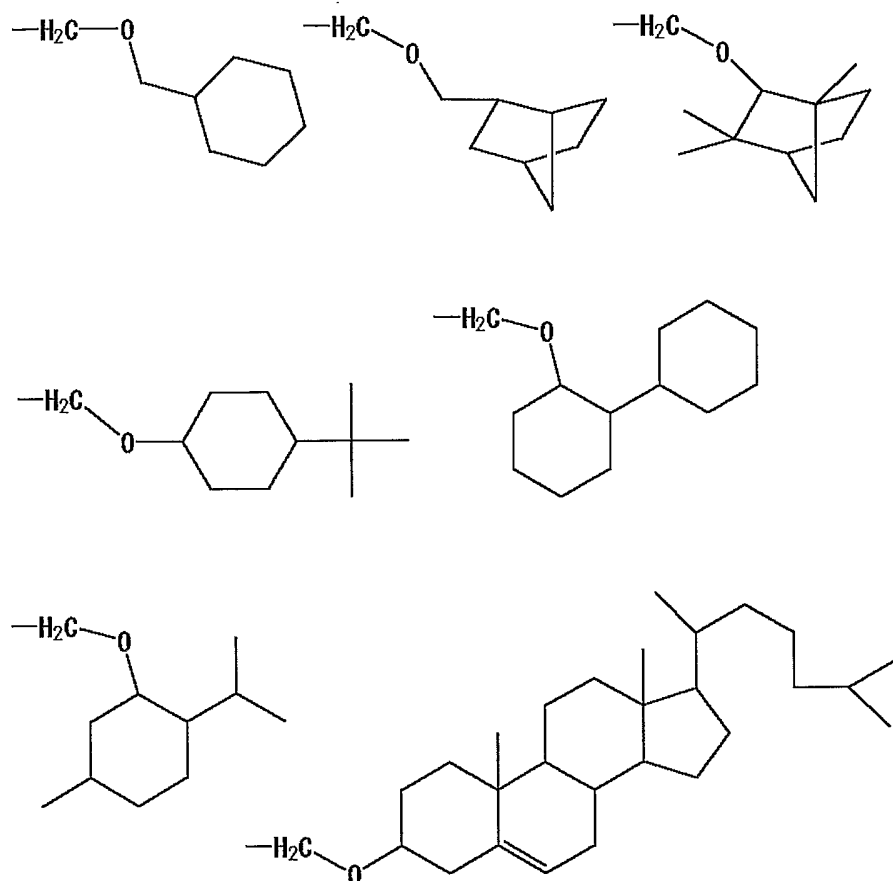


(d-3)

ブロック化酸性基は上記のような酸性基にブロック化剤を反応させて得られる。ブロック化酸性基は、酸との反応において酸性基に変換されうる基である。酸性基がカルボン酸基やスルホン酸基の場合アルコールなどのブロック化剤を反応させて、酸性基の水素原子をアルキル基などに置換しブロック化酸性基とすることができる。

酸性基が酸性水酸基の場合、ブロック化酸性基は酸性水酸基の水素原子を、ア

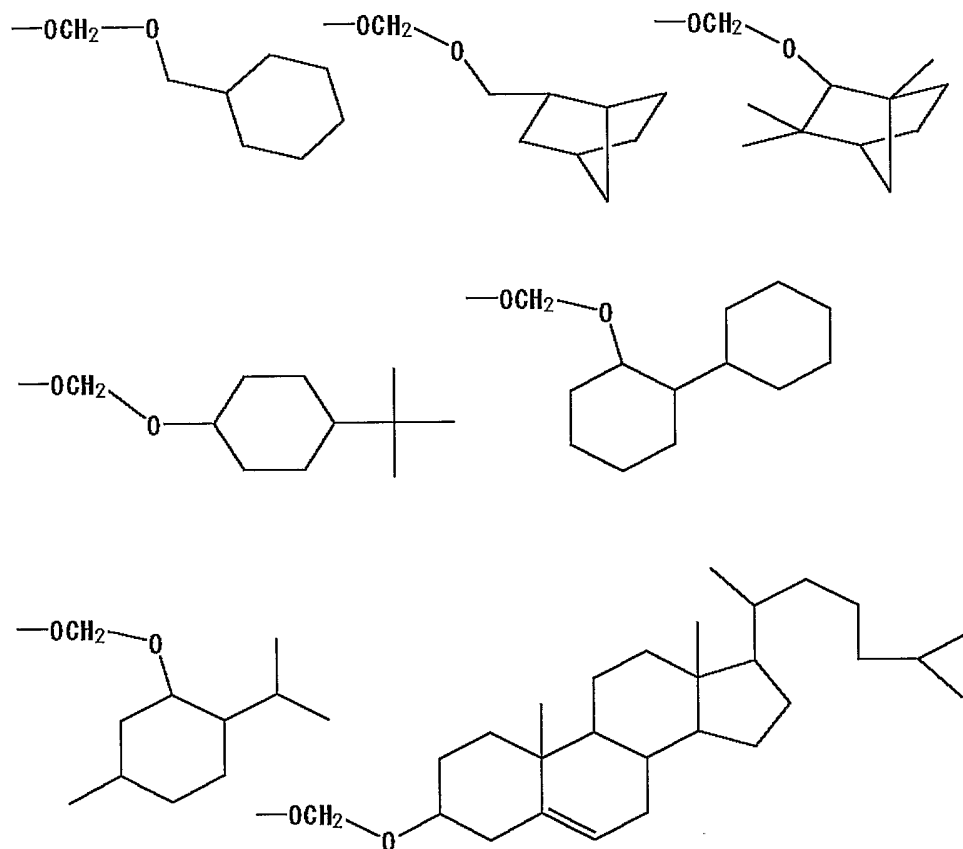
ルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環状脂肪族炭化水素基を有するエーテル基などにより置換して得られるブロック化酸性基が好ましい。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルキル基としては、置換基（アリール基、アルコキシ基など）を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基の具体例としては、炭素数6以下のアルキル基（*tert*-ブチル基（ $t-C_4H_9$ ）など）、全炭素数7～20のアリール基置換アルキル基（ベンジル基、トリフェニルメチル基、*p*-メトキシベンジル基、3,4-ジメトキシベンジル基など）、全炭素数8以下のアルコキシアルキル基（メトキシメチル基、（2-メトキシエトキシ）メチル基、ベンジルオキシメチル基など）が挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルコキシカルボニル基としては、全炭素数8以下のアルコキシカルボニル基があり、*tert*-ブトキシカルボニル基（ $-COO(t-C_4H_9)$ ）などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアシル基としては、全炭素数8以下のアシル基があり、ピバロイル基、ベンゾイル基、アセチル基などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましい環状脂肪族炭化水素基を有するエーテル基としては2-テトラヒドロピラニル基、シクロヘキシルオキシメチル基、アダマンチルオキシメチル基、トリシクロデカニルオキシメチル基、イソボルニルオキシメチル基の他、以下に示す基などが挙げられる。



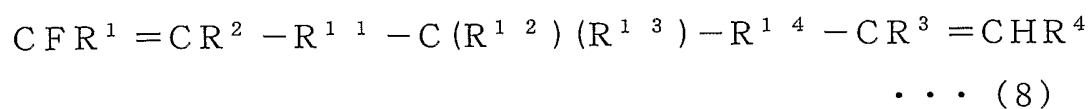
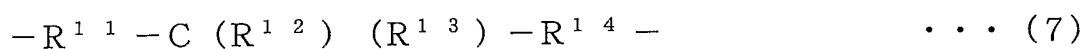
酸性水酸基をブロックするためには、アルコール類やカルボン酸またはこれらの活性誘導体などを反応させる。これらの活性誘導体としては、アルキルハライド、酸塩化物、酸無水物、クロル炭酸エステル類、ジアルキルジカーボネート（ジ-*tert*-ブチルジカーボネートなど）、3,4-ジヒドロ-2H-ピランなどが挙げられる。水酸基をブロック化するのに有用な試薬の具体例は、A. J. Pearson及びW. R. Roush編、Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Activating Agents and Protecting Groups, John Wiley & Sons (1999)に記載されている。

酸性基としては特に酸性水酸基が好ましく、ブロック化された酸性基としては

ブロック化された酸性水酸基が好ましい。具体的なブロック化された酸性水酸基の例としては、 $O(t-C_4H_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $OCOO(t-C_4H_9)$ 、 $OCH(CH_3)OC_2H_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基および下記に示す保護基を有する酸性水酸基が好ましい。



Qとしては以下の式(7)で表される2価の有機基であることが好ましく、したがって含フッ素ジエン(1)としては式(8)で表される化合物が好ましい(R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、前記に同じ)。

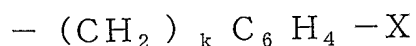


(ただし、 R^{11} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数 3 以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数 3 以下のフルオロアルキレン基を表し、 R^{12} は、水素原子、フッ素原子、炭素数 3 以下のアルキル基または炭素数 3 以下のフルオロアルキル基を表し、 R^{13} は、ブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する 1 価の有機基、を表す。)

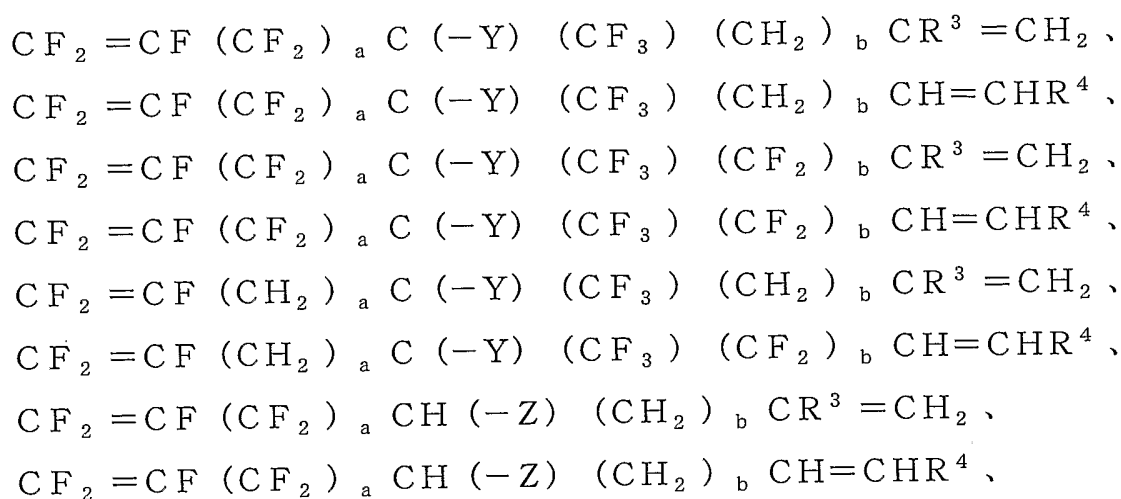
R^{11} 及び R^{14} におけるアルキレン基としては $-(CH_2)_m-$ が好ましく、フルオロアルキレン基としては $-(CF_2)_n-$ が好ましい (m 、 n はそれぞれ 1～3 の整数)。 R^{11} と R^{14} の組合せにおいては、両者ともこれらの基である (その場合、 $m+n$ は 2 または 3 が好ましい) か、またはその一方がこれらの基で他方が単結合または酸素原子であることが好ましい。 R^{12} におけるアルキル基としてはメチル基が、フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基が好ましい。

1 価の有機基である場合の R^{13} としては、炭素数 8 以下の有機基が好ましく、ブロック化酸性基または酸性基を除く部分は炭化水素基またはフルオロ炭化水素基であることが好ましい。特にブロック化酸性基または酸性基を有する、炭素数 2～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のフルオロアルキル基、炭素数 7～9 のフェニルアルキル基 (ただし、ブロック化酸性基等はフェニル基に結合) が好ましい。具体的な R^{13} としては、下記の基がある (ただし、 k は 1～6 の整数、 X はブロック化酸性基または酸性基、を表す。)。

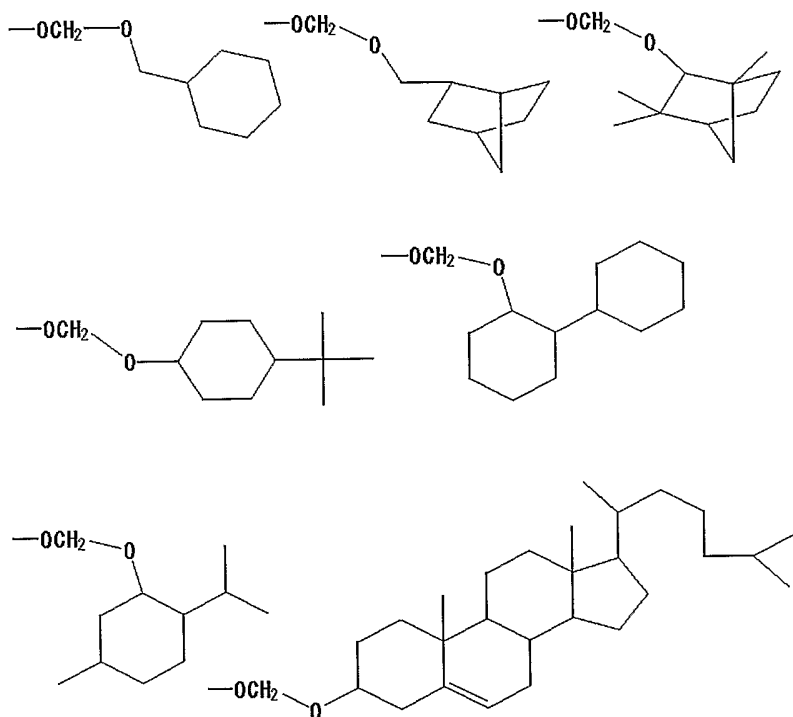
- $(CH_2)_k - X$ 、
- $(CH_2)_k C(CF_3)_2 - X$ 、
- $(CH_2)_k C(CH_3)_2 - X$ 、
- $(CH_2)_k C(CF_3)(CH_3) - X$ 、
- $(CH_2)_k CH(CH_3) - X$ 、



好ましい含フッ素ジエン(1)は以下の化学式で表される化合物である。

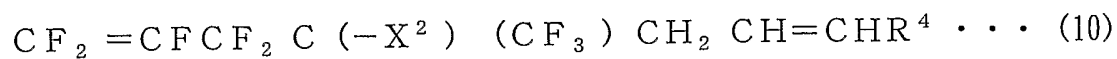
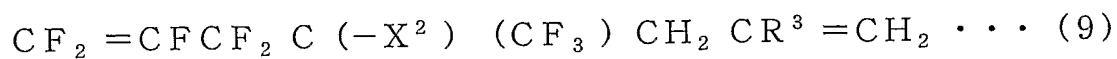


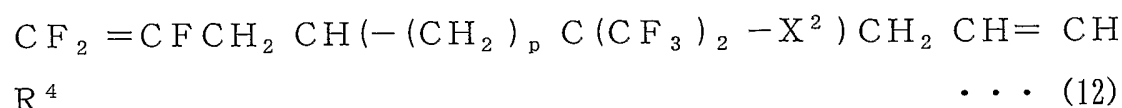
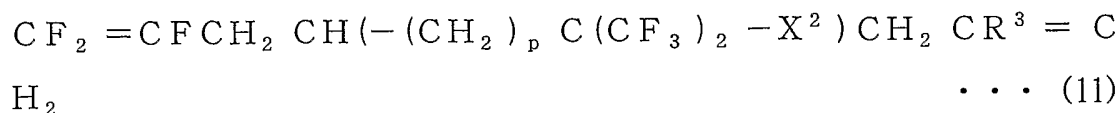
上記の8つの化合物中、 R^3 及び R^4 は環状脂肪族炭化水素基を表し、 Y は X^1 または $-\text{R}^{1-5} - \text{X}^1$ を、 Z は $-\text{R}^{1-5} - \text{X}^1$ を表し、 X^1 は OH 、 $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)$ 、 OC_2H_5 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、又は次に示すエーテル基を表す。



R^{1-5} は $(CH_2)_p C(CF_3)_2$ 、 $(CH_2)_p C(CF_3)(CH_3)$ 又は $(CH_2)_p C_6H_4$ を表す。a、bはそれぞれ独立に0～3の整数（ただし、 $a+b$ は1～3）、pは1～3の整数を表す。最も好ましい X^1 はO($t-C_4H_9$)、 OCH_2OCH_3 、 $OCOO(t-C_4H_9)$ 、 $OCH(CH_3)OC_2H_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、メトキシメトキシ基であり、最も好ましい R^{1-5} は $(CH_2)_p C(CF_3)_2$ である。a、bはそれぞれ1であることが最も好ましい。

最も好ましい含フッ素ジエン(1)は式(9)、式(10)、式(11)および式(12)で表される化合物である。





(ただし、 R^3 及び R^4 は環状脂肪族炭化水素基を表し、 X^2 は $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ 、または 2-テトラヒドロピラニルオキシ基を表し、 p は 1～3 の整数を表す。)

本発明の含フッ素ポリマーは、式 (1) で表される含フッ素ジエンが環化重合したモノマー単位を必須成分として含むが、その特性を損なわない範囲でそれら以外のラジカル重合性モノマーに由来するモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割合は 30 モル% 以下が好ましく、特に 15 モル% 以下が好ましい。また、本発明の含フッ素ポリマーは、式 (1) で表される含フッ素ジエン単位を 2 種以上含んでもよい。

例示しうるモノマー単位として、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の α -オレフィン類、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィン、パーフルオロ (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールなどの含フッ素環状モノマー、パーフルオロ (ブテニルビニルエーテル) などの環化重合しうるパーフルオロジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アダマンチル酸ビニル等のビニルエステル類、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、シクロヘキセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン類等、無水マレイン酸、塩化ビニルなどに由来するモノマー単位が挙げられる。

また、補助的に、ブロック化された酸性基を有するモノマーも使用可能である。

アクリル酸-*tert*-ブチル、メタアクリル酸-*tert*-ブチル、アクリル酸テトラヒドロピラニル等の（メタ）アクリル酸エステル類、*tert*-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCO}_2-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ 等が挙げられる。

環化構造を有する含フッ素ポリマーの分子量は、後述する有機溶剤に均一に溶解し、基材に均一に塗布できる限り特に限定されないが、通常そのポリスチレン換算の数平均分子量は1,000～10万が適当であり、好ましくは2,000～2万である。数平均分子量が1,000未満であると、得られるレジストパターンが不良になったり、現像後の残膜率の低下、パターン熱処理時の形状安定性が低下したりする不具合を生じやすい。また数平均分子量が10万を超えると組成物の塗布性が不良となったり、現像性が低下したりする場合がある。

含フッ素ポリマーは、前記モノマーを重合開始源の下で単独重合又は共重合させることにより得られる。また、対応するブロック化されていないモノマーを使用して含フッ素ポリマーを製造した後、その含フッ素ポリマー中の酸性基をブロック化剤でブロック化して含フッ素ポリマーを得ることもできる。重合開始源としては、重合反応をラジカル的に進行させるものであればなんら限定されないが、例えばラジカル発生剤、光、電離放射線などが挙げられる。特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などが例示される。

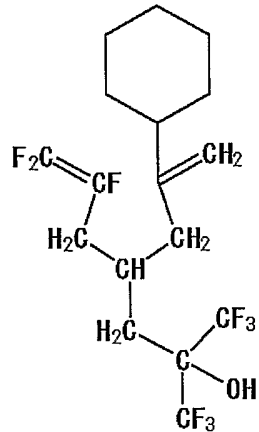
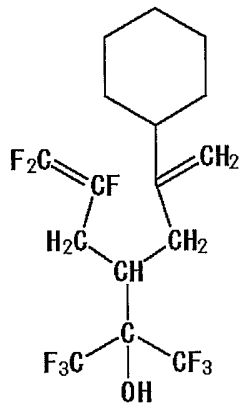
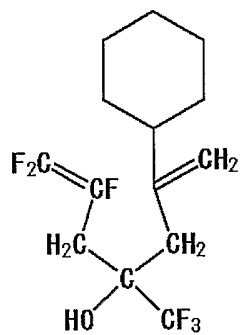
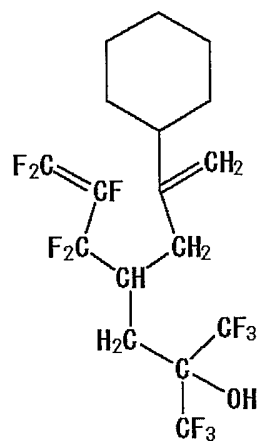
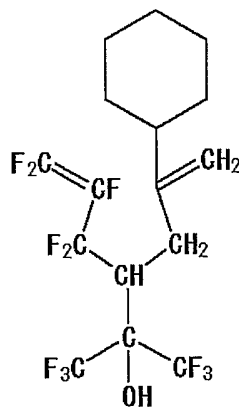
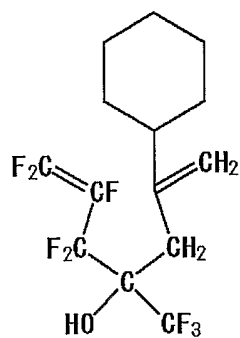
重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下あるいは非存在下に行う懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。

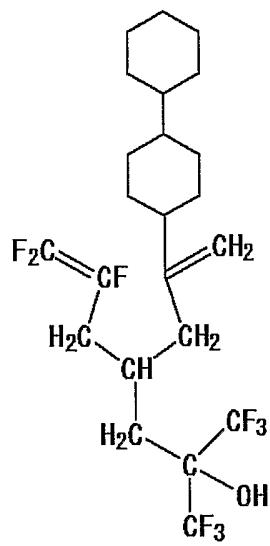
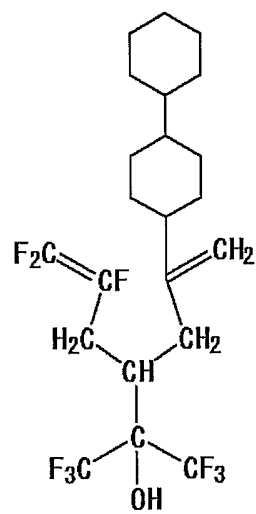
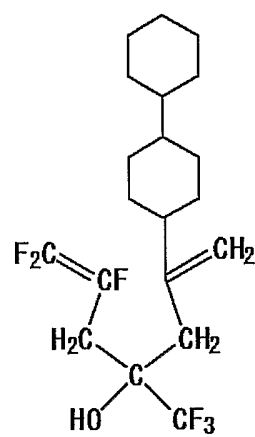
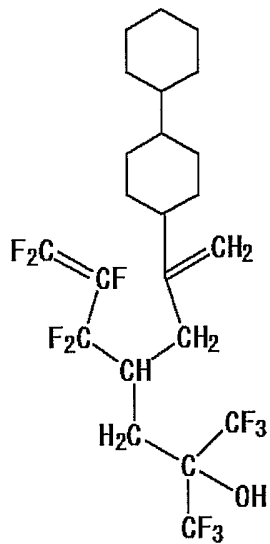
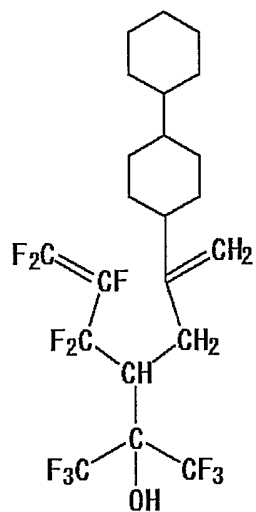
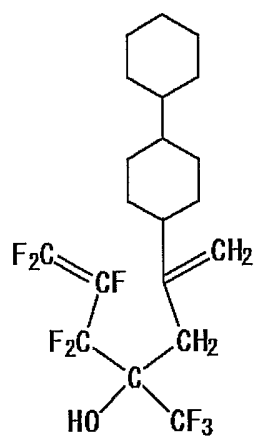
重合を行う温度や圧力も特に限定されるものではないが、モノマーの沸点、所

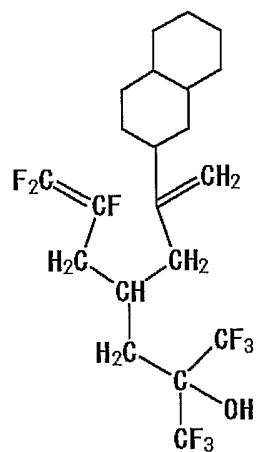
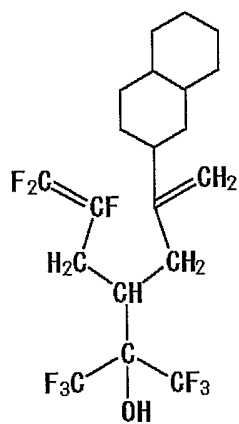
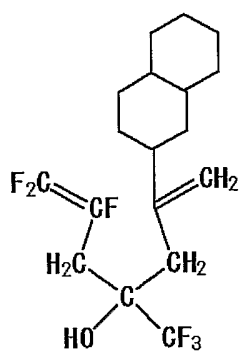
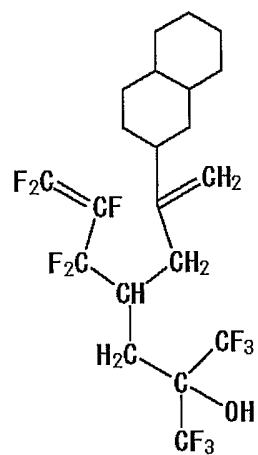
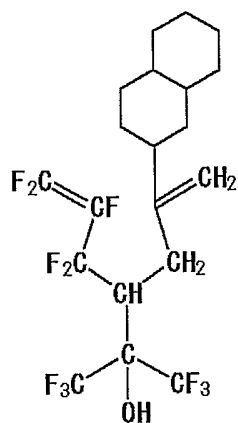
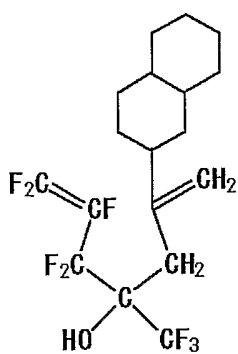
用加熱源、重合熱の除去などの諸因子を考慮して適宜設定することが望ましい。例えば、0℃～200℃の間で好適な温度の設定をおこなうことができ、室温～100℃程度ならば実用的にも好適な温度設定をおこなうことができる。また重合圧力としては減圧下でも加圧下でも良く、実用的には常圧～100気圧程度、さらには常圧～10気圧程度でも好適な重合を実施できる。

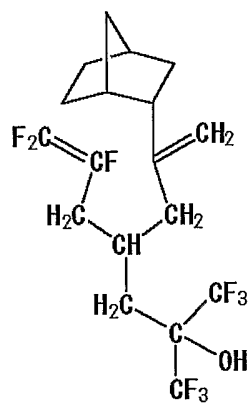
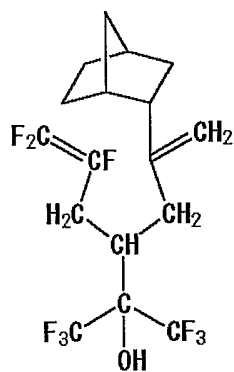
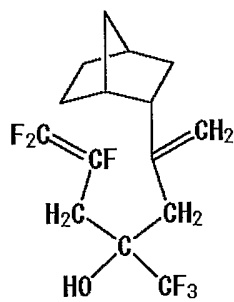
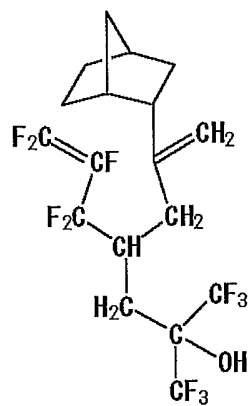
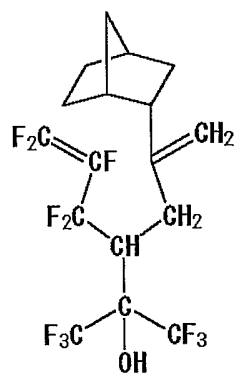
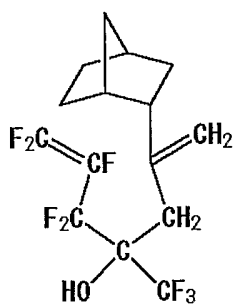
本発明で得られる含フッ素ポリマーは主鎖に環構造を有し、高い化学安定性や耐熱性を備えている。しかも環側鎖に官能基が導入されているため、従来の含フッ素ポリマーでは達成困難であった、T_gの低下をおこさずに、十分な官能基特性の発現が可能である。本発明の含フッ素ポリマーは例えばイオン交換樹脂、イオン交換膜、燃料電池、各種電池材料、フォトレジスト、光ファイバー、電子用部材、透明フィルム材、濃ビ用フィルム、接着剤、繊維材、耐候性塗料などに利用可能である。

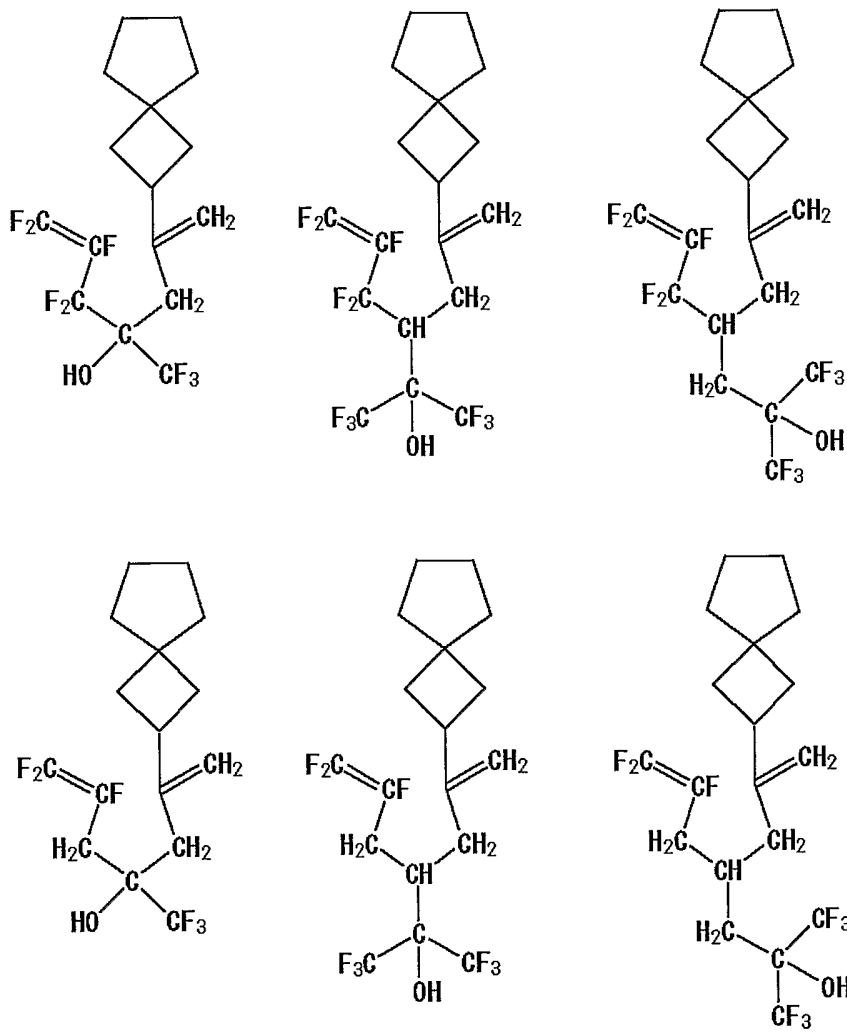
本発明の含フッ素ジエン（1）の具体例として下記が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

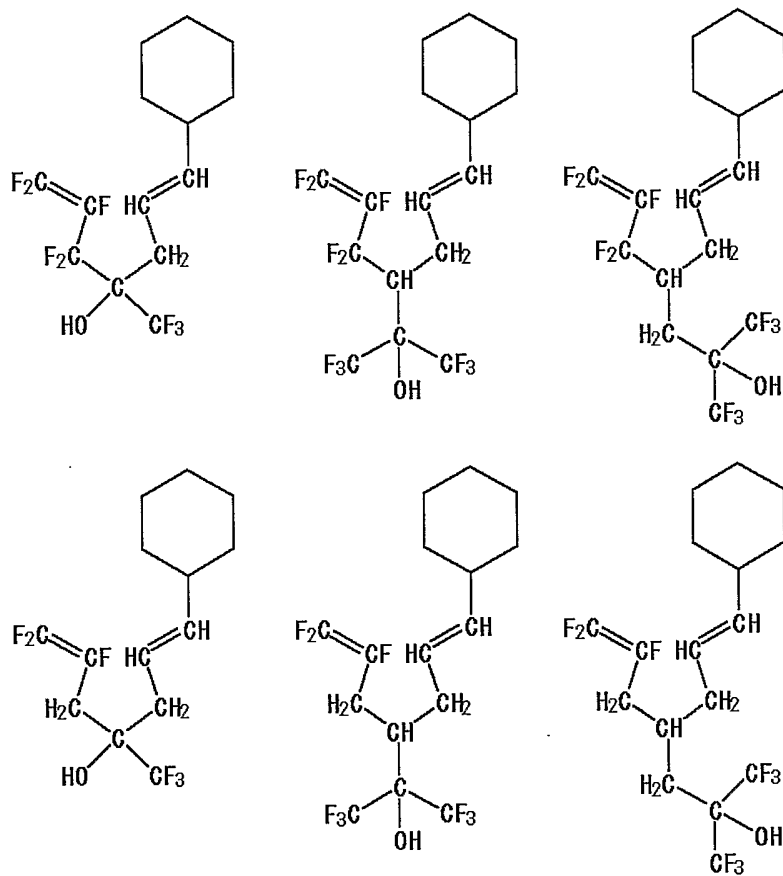


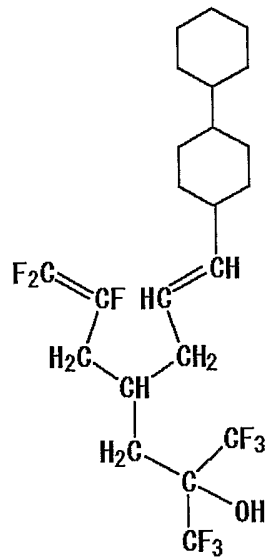
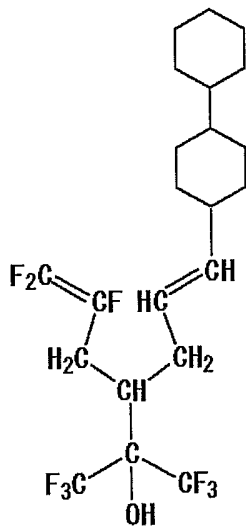
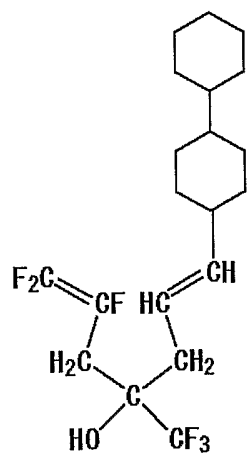
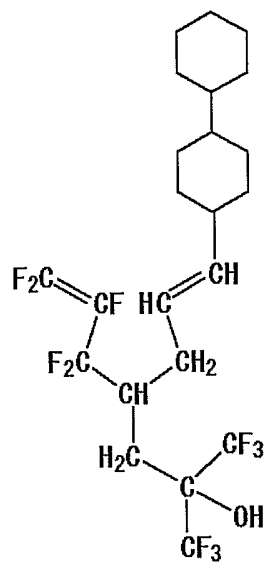
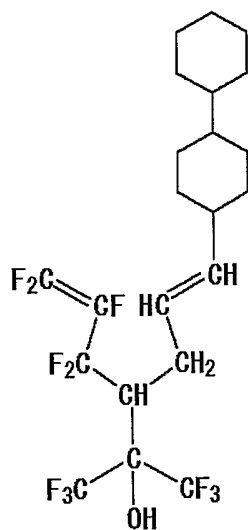
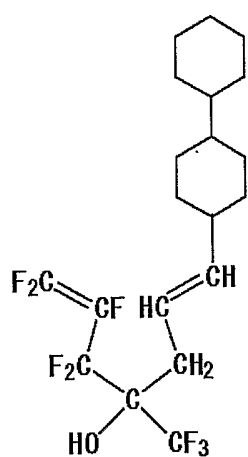


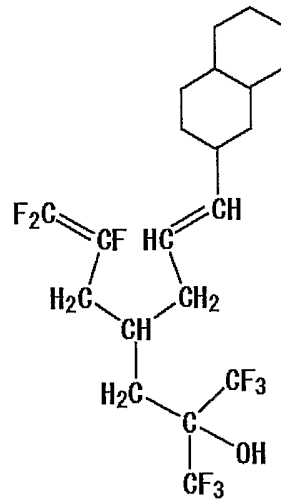
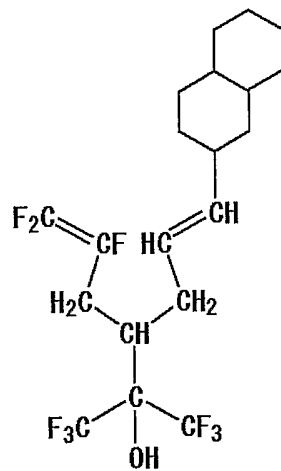
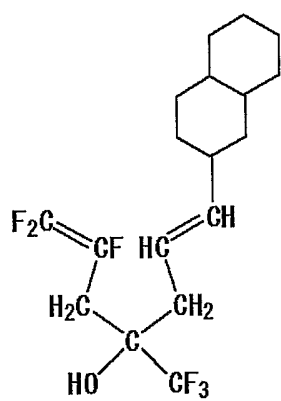
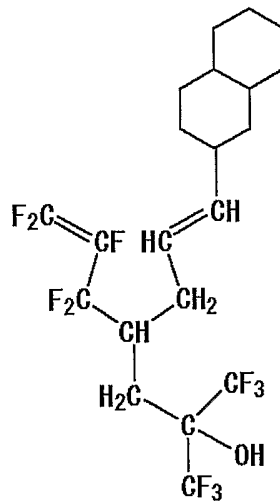
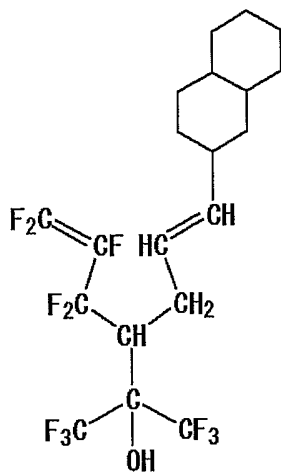
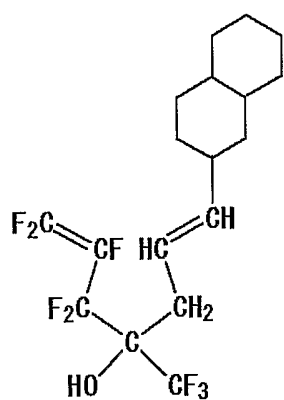


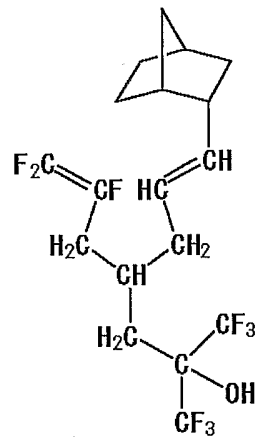
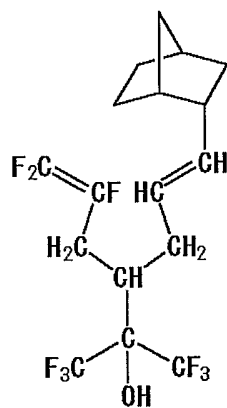
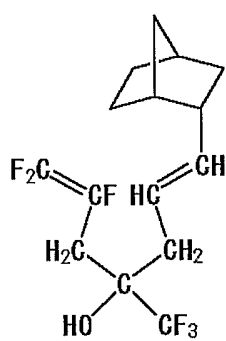
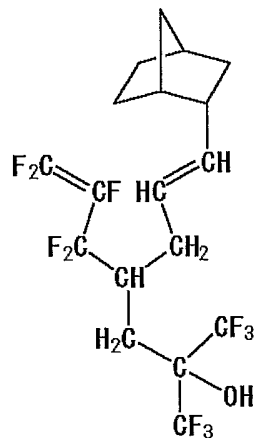
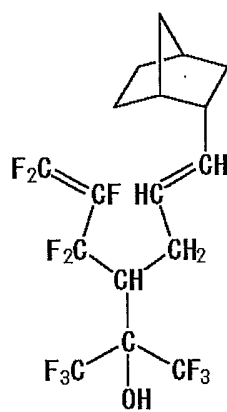
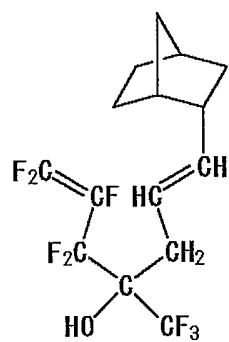


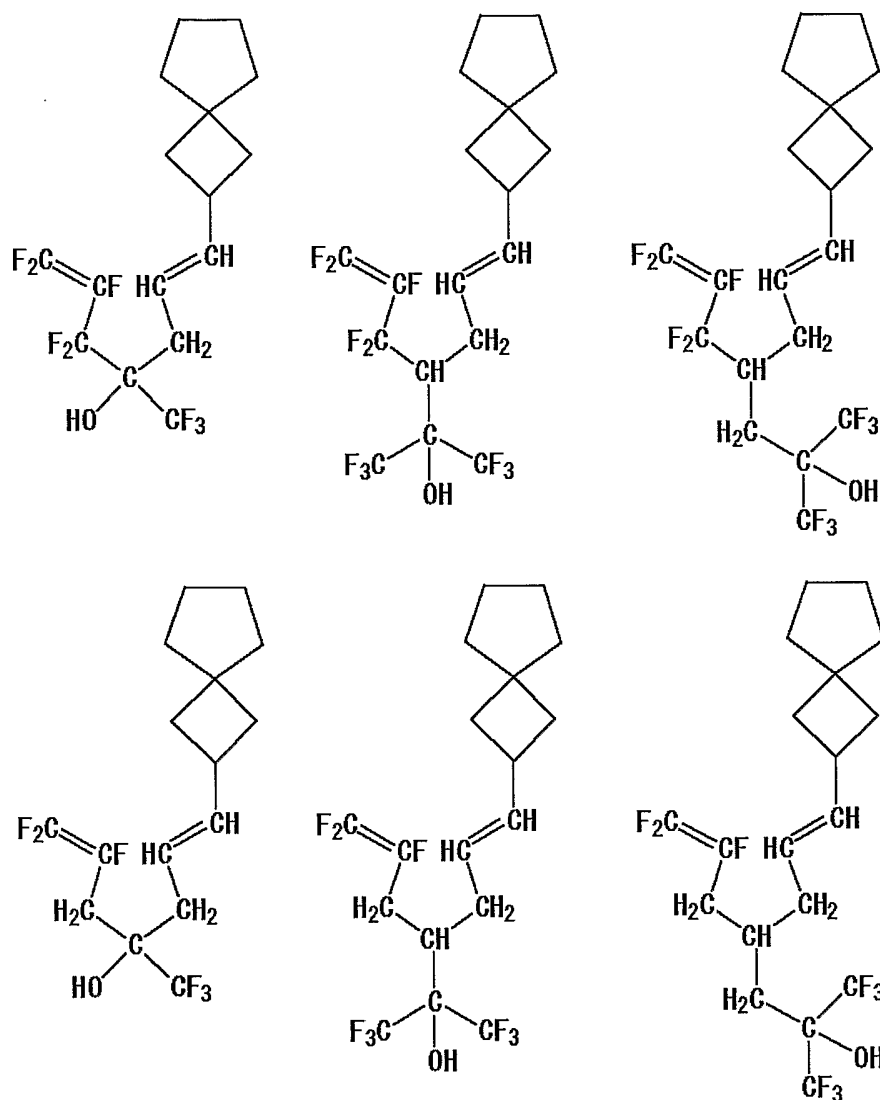












(実施例)

次に、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

下記例に用いられた略称は以下のとおりである。

THF；テトラヒドロフラン。R 2 2 5；ジクロロペンタフルオロプロパン（溶媒）。Cy；シクロヘキシル基。

(実施例 1)

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{Cy})=\text{CH}_2$ の合成
 2 L のガラス製反応器に $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ 75 g と
 脱水THF 500 ml を入れ、0℃に冷却した。そこに窒素雰囲気下で $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cy})\text{CH}_2\text{MgCl}$ の 2 M THF 溶液 130 ml をさらに 200 ml の
 脱水THFで希釈したものを約 5.5 時間かけて滴下した。滴下終了後 0℃で 3
 0 分、室温で 17 時間攪拌し、2 N 塩酸 200 ml を滴下した。水 200 ml と
 ジエチルエーテル 300 ml を加え分液し、ジエチルエーテル層を有機層として
 得た。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し粗液を得た。粗液をエバ
 ポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、74 g の $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{Cy})=\text{CH}_2$ を得た。

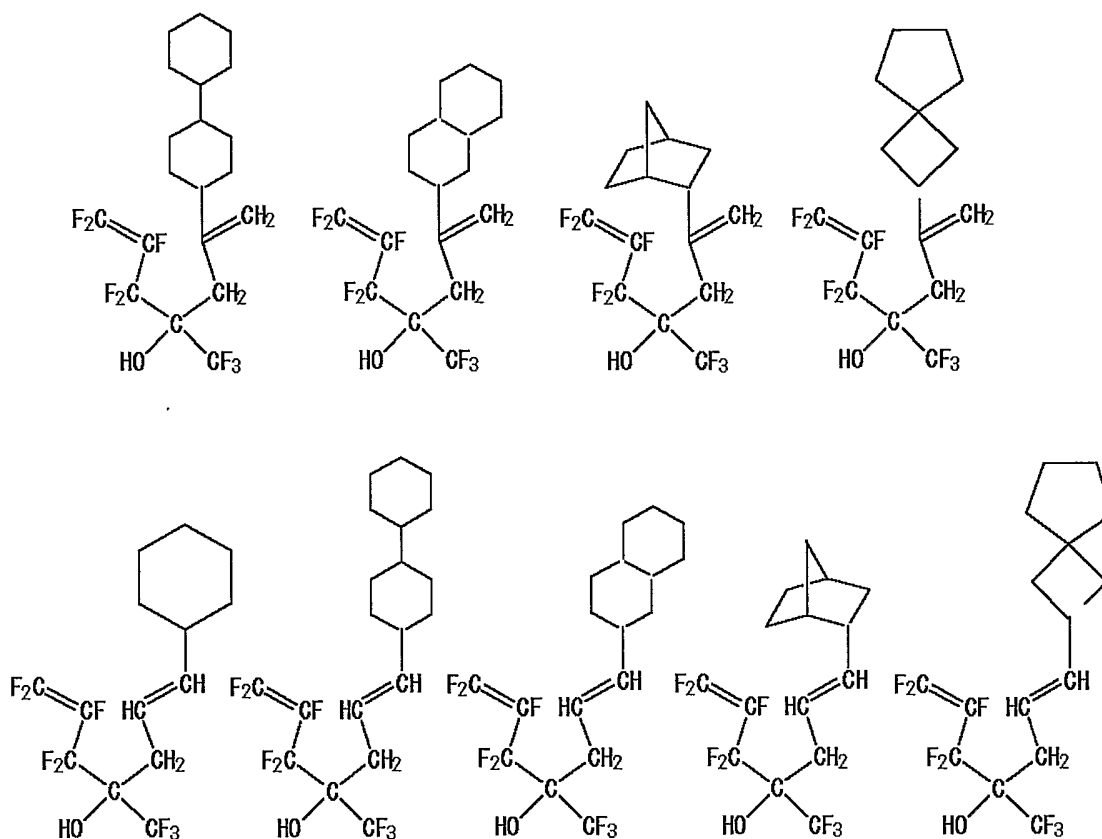
次いで 500 mL のガラス製反応器に亜鉛 23 g とジオキサン 170 ml を入
 れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後 100℃に加熱し、上記で合成
 した $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{Cy})=\text{CH}_2$

74 g をジオキサン 50 ml に希釈したものを 1.5 時間かけて滴下した。滴
 下終了後、100℃で 40 時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンの
 洗浄した。ろ液を減圧蒸留し、43 g の $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{Cy})=\text{CH}_2$ を得た。

IR スペクトル 3350 cm^{-1} (OH)、 1250 cm^{-1} (C-F)

(実施例 2)

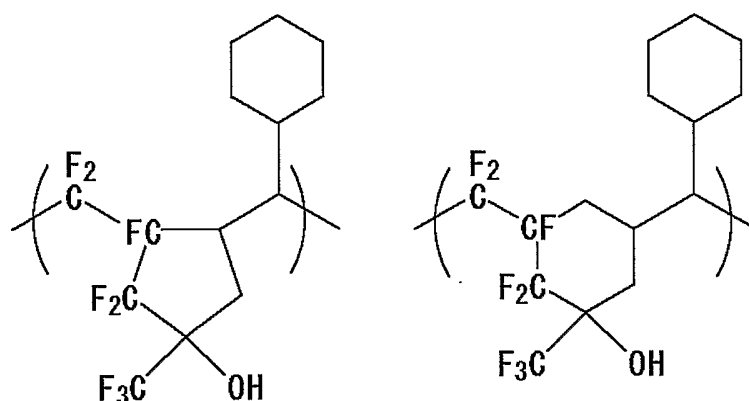
実施例 1 において、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cy})\text{CH}_2\text{MgCl}$ のかわりに種々のグリ
 ニヤール試薬を用いることによって、以下の化合物を得ることができる。



(実施例 3)

実施例 1 で得られたモノマー 10 g および酢酸メチル 23 g を内容積 50 cc のガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド 0.24 g を添加した。系内を凍結脱気した後、封管し、恒温振とう槽内（70℃）で 6 時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、150℃で 12 時間真空乾燥を実施した。その結果、非結晶性ポリマー 8 g を得た。分析の結果、下記のような主鎖に含フッ素環構造を有することがわかった。得られたポリマーはアセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-パーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、R225、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）、パーフルオロ-n-

オクタンには不溶であった。



＜産業上の利用可能性＞

本発明によれば末端二重結合を二つ有しその連結鎖側鎖に官能基を有するモノマーをラジカル重合せしめることによりゲル化の副生を抑えて円滑有利に目的とする環側鎖に官能基を有する、含フッ素環化ポリマーが製造できる。本発明で得られる含フッ素ポリマーは主鎖に環構造を有し、高い化学安定性や耐熱性を備えている。しかも環側鎖に官能基が導入されているため、従来の含フッ素ポリマーでは達成困難であった、T_gの低下をおこさずに、十分な官能基特性の発現が可能である。本発明含フッ素ポリマーは例えばイオン交換樹脂、イオン交換膜、燃料電池、各種電池材料、フォトレジスト、光ファイバー、電子用部材、透明フィルム材、濃ビ用フィルム、接着剤、繊維材、耐候性塗料などに利用可能である。

請求の範囲

1. 式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有することを特徴とする含フッ素ポリマー。

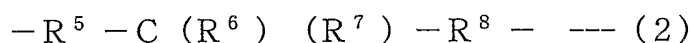


(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数8以下のアルキル基、または環状脂肪族炭化水素基を表し、少なくとも1つは環状脂肪族炭化水素基である。アルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の炭素原子の一部はヘテロ原子やカルボニル基で置換されていてもよく、またアルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の水素原子の一部はフッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Qは2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

2. R^1 、 R^2 及び R^4 が、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 が環状脂肪族炭化水素基である請求項1に記載の含フッ素ポリマー。

3. R^1 、 R^2 及び R^3 が、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^4 が環状脂肪族炭化水素基である請求項1に記載の含フッ素ポリマー。

4. Qが式(2)で表される2価の有機基である、請求項の1～3いずれかに記載の含フッ素ポリマー。

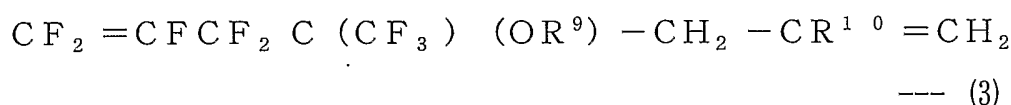


(ただし、 R^5 及び R^8 は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のフルオロアルキレン基、 R^6 は水素原子、

フッ素原子、炭素数 3 以下のアルキル基または炭素数 3 以下のフルオロアルキル基、 R^7 はブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する 1 価有機基を表す。)

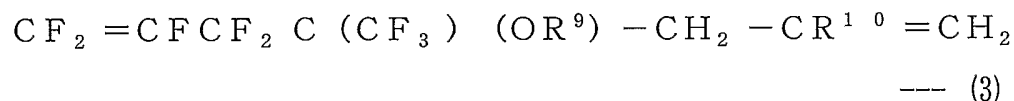
5. 酸性基が酸性水酸基であり、ブロック化酸性基がブロック化された酸性水酸基である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー。

6. 式 (3) で表される含フッ素化合物。



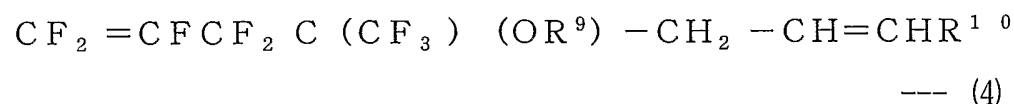
(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を有していてもよい炭素数 10 以下のアルキル基、または炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。)

7. 式 (3) で表される含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有する含フッ素ポリマー。



(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を有してもよい炭素数 10 以下のアルキル基、または炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。)

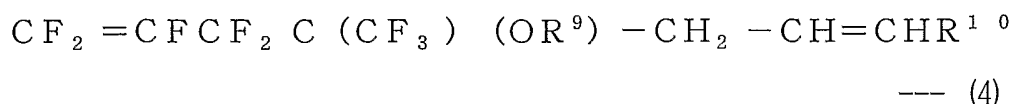
8. 式 (4) で表される含フッ素化合物。



(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を有してもよい炭素数 10 以下のアルキル基、または炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。)

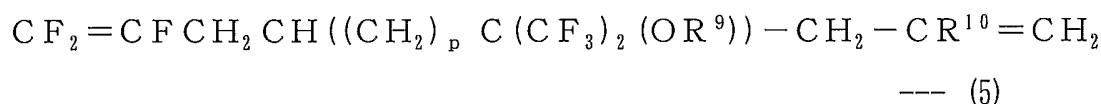
9. 式 (4) で表される含フッ素ジエン環化重合することにより形成されるモノ

マー単位を有する含フッ素ポリマー。



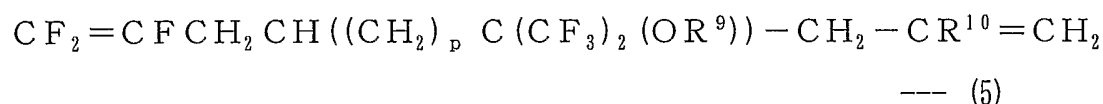
(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を有してもよい炭素数10以下のアルキル基、または炭素数6以下のアルコキシカルボニル基を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。)

10. 式(5)で表される含フッ素化合物



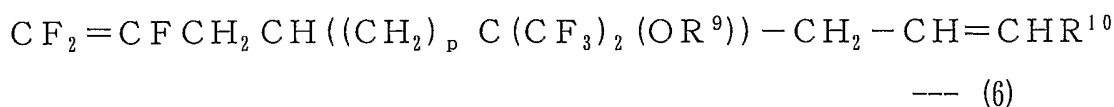
(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を有してもよい炭素数10以下のアルキル基、または炭素数6以下のアルコキシカルボニル基を表す。 p は1～3までの整数を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。)

11. 式(5)で表される含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有する含フッ素ポリマー。



(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を有してもよい炭素数10以下のアルキル基、または炭素数6以下のアルコキシカルボニル基を表す。 p は1～3までの整数を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。)

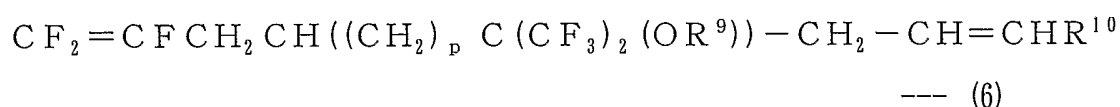
12. 式(6)で表される含フッ素化合物



(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を

有してもよい炭素数 10 以下のアルキル基、または炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基を表す。p は 1 ～ 3 までの整数を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。）

13. 式 (6) で表される含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有する含フッ素ポリマー。



(ただし、 R^9 は水素原子、エーテル系酸素原子もしくは環状脂肪族炭化水素基を有してもよい炭素数 10 以下のアルキル基、または炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基を表す。p は 1 ～ 3 までの整数を表し、 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基を表す。)

14. 下記式 (1) で表される官能基含有含フッ素ジエンを環化重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。



(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、相互に独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数 8 以下のアルキル基、または環状脂肪族炭化水素基を表し、少なくとも 1 つは環状脂肪族炭化水素基である。アルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の炭素原子の一部はヘテロ原子やカルボニル基で置換されていてもよく、またアルキル基および環状脂肪族炭化水素基中の水素原子の一部はフッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Q は 2 価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F36/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F36/00-36/22, C08F136/00-136/22, C08F236/00-236/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 02/64648 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 August, 2002 (22.08.02), Full text (Family: none)	1-14
P, A	WO 02/65212 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 August, 2002 (22.08.02), Full text (Family: none)	1-14
E, A	JP 2003-292547 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text & US 2003/194645 A1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	---

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2003 (14.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10590

<Concerning the subject of search>

Claim 1 relates to a fluoropolymer characterized comprising monomer units formed by cyclopolymerization of a fluorinated diene represented by the general formula (1) and includes even polymers comprising monomer units derived from the formula (1) in extremely small amounts. However, only polymers comprising monomer units derived from the formula (1) in amounts of 70 % by mole or above are disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5. Thus, claim 1 is inadequately supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

This search has been therefore made only on the parts which are disclosed in the description and supported by the description, that is, polymers comprising monomer units derived from the formula (1) in amounts of 70 % by mole or above. The same applies to claims 2-5, 7, 9, 11, 13, and 14, while complete search has been made about claims 6, 8, 10, and 12.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F36/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F 36/00- 36/22, C08F136/00-136/22 C08F236/00-236/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	WO 02/64648 A1 (旭硝子株式会社) 2002. 08. 22、全文 (ファミリーなし)	1-14
PA	WO 02/65212 A1 (旭硝子株式会社) 2002. 08. 22、全文 (ファミリーなし)	1-14
EA	JP 2003-292547 A (信越化学工業株式会社) 2003. 10. 15、全文 &US 2003/194645 A1	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
14. 11. 03	02.12.03	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)	辰巳 雅夫	
郵便番号100-8915	4J 2941	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

<調査の対象について>

クレーム1は、式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合することにより形成されるモノマー単位を有することを特徴とする含フッ素ポリマーであり、ほんの僅かであっても式(1)由来のモノマー単位を有するポリマーをも包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、式(1)由来のモノマー単位を70モル%以上有するポリマーのみであり、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、式(1)由来のモノマー単位を70モル%以上有するポリマーについて行った。クレーム2-5、7、9、11、13、14についても同様である。クレーム6、8、10、12については、完全な調査を行った。