

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-196261

(P2014-196261A)

(43) 公開日 平成26年10月16日(2014. 10. 16)

(51) Int.Cl.
C07D 285/125 (2006.01)F I
C O 7 D 285/12テーマコード (参考)
4 C O 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-72225 (P2013-72225)
(22) 出願日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100080159
弁理士 渡辺 望穂
(74) 代理人 100090217
弁理士 三和 晴子
(74) 代理人 100152984
弁理士 伊東 秀明
(74) 代理人 100148080
弁理士 三橋 史生
(72) 発明者 松村 季彦
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内

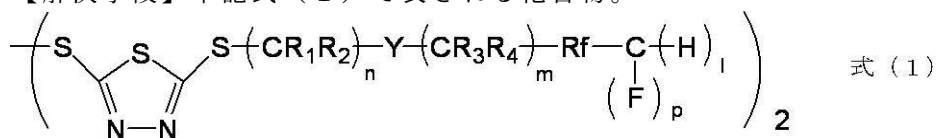
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素原子含有ジスルフィド化合物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性に優れる、新規なジスルフィド化合物を提供することを目的とする。

【解決手段】下記式(1)で表される化合物。



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Y は、単結合、 $-\text{CO}-$ 、または $-\text{COO}-$ を表す。 Rf は、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐のパーフルオロアルキレン基、または、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐のパーフルオロエーテル基を表す。 Y が単結合または $-\text{CO}-$ のとき、 n は0を表し、 m は0~6の整数を表す。 Y が $-\text{COO}-$ のとき、 n は1または2を表し、 m は0~6の整数を表す。 p は2~3の整数を表し、 l は0~1の整数を表し、 $p+l=3$ の関係を満たす。)

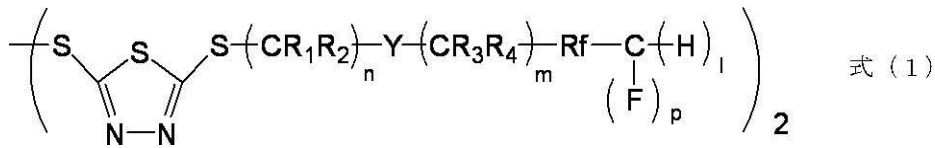
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で表される化合物。

【化 1】



（式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Y は、単結合、 $-\text{CO}-$ 、または $-\text{COO}-$ を表す。 Rf は、炭素数 1～20 の直鎖若しくは分岐のパーフルオロアルキレン基、または、炭素数 1～20 の直鎖若しくは分岐のパーフルオロエーテル基を表す。 Y が単結合または $-\text{CO}-$ のとき、 n は 0 を表し、 m は 0～6 の整数を表す。 Y が $-\text{COO}-$ のとき、 n は 1 または 2 を表し、 m は 1 から 6 の整数を表す。 p は 2～3 の整数を表し、 l は 0～1 の整数を表し、 $p+l=3$ の関係を満たす。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素原子含有ジスルフィド化合物に係り、特にフッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との相溶性に優れるフッ素原子含有ジスルフィド化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

ジスルフィド化合物（ $-\text{S}-\text{S}-$ 基を含む化合物）は、有機化学的にも生理学的にも重要な化合物である。

例えば、含窒素複素環（チアジアゾール環など）を含むジスルフィド化合物は、金、銀、銅などの金属の単体またはイオンと化学結合や吸着をしやすい性質を有することから、ハロゲン化銀写真感光材料用添加剤として有用である旨が開示されている（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 2-27340 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一方、近年、耐久性向上、表面改質、防錆等の機能を有するフルオロケミカル材料（フッ素原子を含む材料）が産業上広く使用されている。このようなフルオロケミカル材料に、ジスルフィド化合物（特に、チアジアゾール環を有するジスルフィド化合物）を添加することができれば、多様な機能を付与することが可能となる。

しかしながら、ジスルフィド化合物は、フッ素含有ポリマー（フッ素系樹脂）やフッ素含有溶剤との親和性が低く、材料からの泣き出し（ブリードアウト）の発生や、低い溶解性のために塗布液が作製できないなどの問題があり、その改善が求められていた。

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みて、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性に優れる、新規なジスルフィド化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、分子内に特定の含フッ素基を

有する新規なジスルフィド化合物を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、上記課題は下記的手段により解決される。

【0007】

(1) 後述する式(1)で表される化合物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性に優れる、新規なジスルフィド化合物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明のフッ素原子含有ジスルフィド化合物の好適態様について説明する。

まず、本発明の従来技術と比較した特徴点について詳述する。

本発明の分子内に特定の含フッ素基を有するジスルフィド化合物により、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性が向上する理由について詳細は不明であるが、以下のような機構を推定している。本発明のジスルフィド化合物は、アゾール(チアジアゾール)環に連結基を介して含フッ素基(パーフルオロアルキレン基、パーフルオロエーテル基)を含むことを特徴とする。このような特徴を有することから、本化合物はフッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤中においては含フッ素基が表面側を向き、内部にアゾール環が集まったミセル様の構造を形成しやすいため、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性が向上するという予想外の効果を有していると考えられる。

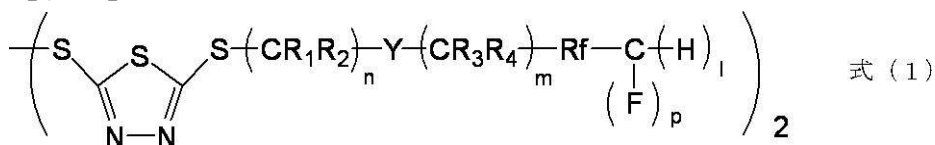
【0010】

(式(1)で表される化合物)

以下、式(1)で表される化合物(フッ素原子含有ジスルフィド化合物)について詳述する。

【0011】

【化1】



【0012】

式(1)中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。複数の CR_1R_2 で表される単位の構造は、同一であっても異なってもよい。

R_1 および R_2 がアルキル基を表すとき、好ましくは炭素数1~30、さらに好ましくは炭素数1~15、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -オクチル、エイコシル、クロロメチル、ヒドロキシメチル、アミノエチル、 N 、 N -ジメチルアミノメチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-(N 、 N -ジメチルアミノ)エチル、2-エチルヘキシルなどが好ましく挙げられる。

$(\text{CR}_1\text{R}_2)_n$ で表される構造として、好ましくは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、であり、さらに好ましくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、であり、特に好ましくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

【0013】

R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。複数の CR_3R_4 で表される単位の構造は、同一であっても異なってもよい。また、 R_3 および R_4 は、互いに結合して環を形成していてもよい。

R_3 および R_4 で表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基〔(直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基(好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -オクチル、エイコシ

10

20

30

40

50

ル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビスシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換または無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1.2.2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-3-イル)、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。)、

【0014】

10

アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換または無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビスシクロアルケニル基(置換または無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換または無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ[2.2.2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。〕、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、

20

【0015】

アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリール基、例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5または6員の置換または無置換の、芳香族または非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数3から30の5員または6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フラニル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリニル)、

【0016】

30

シアノ基、ヒドロキシル基(水酸基)、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換または無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、複素環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換の複素環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換または無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、

40

50

炭素数7から30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）、

【0017】

アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換または無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ）、アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換または無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-N-メトキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数0から30の置換または無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ）、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換または無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ）、

【0018】

メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ）、複素環チオ基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0から30の置換または無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル）、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル）、

【0019】

アルキルおよびアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル）、アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換または無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換または無置換の炭素原子でカルボニル基と結合している複素環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベ

10

20

30

40

50

ンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、

【0020】

カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールおよび複素環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換または無置換の複素環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)を表す。

【0021】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。

【0022】

(CR_3R_4)_mで表される構造として、好ましくは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ であり、さらに好ましくは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、であり、特に好ましくは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、である。

【0023】

Yは、単結合、 $-\text{CO}-$ 、または $-\text{COO}-$ を表す。

Yが単結合または $-\text{CO}-$ のとき、nは0を表し、mは0~6の整数を表す。なかでも、mは0~4が好ましく、1~2がより好ましい。

Yが $-\text{COO}-$ のとき、nは1または2を表し、好ましくは2を表す。mは1~6の整数を表し、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

【0024】

Rfは、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐のパーフルオロアルキレン基、または、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐のパーフルオロエーテル基を表す。

パーフルオロアルキレン基の炭素数は1~20であるが、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性がより優れる点で、2~15が好ましく、3~12がより好ましい。パーフルオロアルキレン基の具体例としては、例えば、 $-\text{C}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{F}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{F}_{12}-$ 、 $-\text{C}_7\text{F}_{14}-$ 、 $-\text{C}_8\text{F}_{16}-$ 、 $-\text{C}_9\text{F}_{18}-$ 、 $-\text{C}_{10}\text{F}_{20}-$ 、 $-\text{C}_{12}\text{F}_{24}-$ などが挙げられる。

パーフルオロエーテル基とは、上記パーフルオロアルキレン基中の1箇所以上の炭素-炭素原子間、またはパーフルオロアルキレン基の結合末端にエーテル性酸素原子($-\text{O}-$

10

20

30

40

50

）が挿入された基を意味する。パーフルオロエーテル基の炭素数は1～20であるが、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性がより優れる点で、2～15が好ましく、3～12がより好ましい。パーフルオロエーテル基の具体例としては、 $-(C_gF_{2g}O)_h-$ （式中、gはそれぞれ独立に1～20の整数であり、hは1以上の整数であり、 $g \times h \leq 20$ 以下の関係を満たす。）で表されるパーフルオロエーテル基が挙げられる。

【0025】

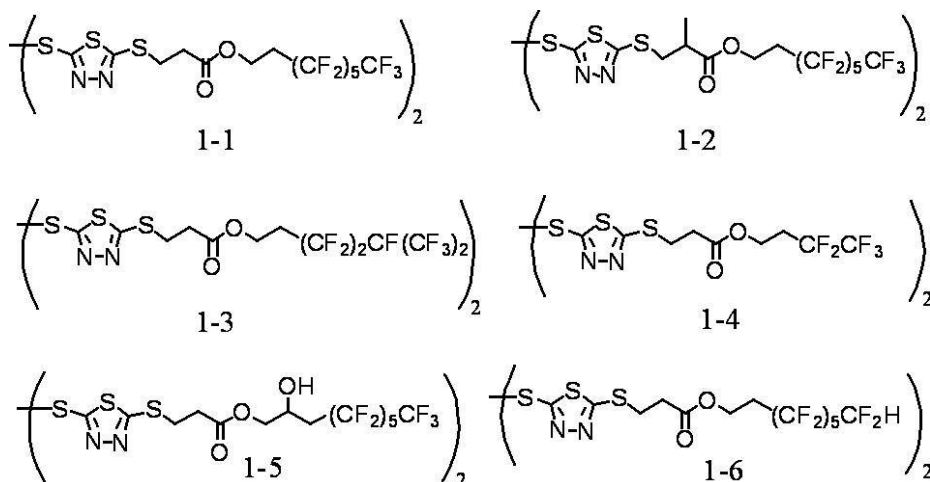
pは2～3の整数を表し、lは0～1の整数を表し、 $p + l = 3$ の関係を満たす。なかでも、フッ素含有ポリマーやフッ素含有溶剤との親和性がより優れる点で、pが3で、lが0であることが好ましい。

【0026】

以下、本発明の式（1）で表される化合物の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】

【化2】



【0028】

（式（1）で表される化合物の製造方法）

式（1）で表される化合物の製造方法は特に制限されず、公知の方法を組み合わせることで製造することができる。

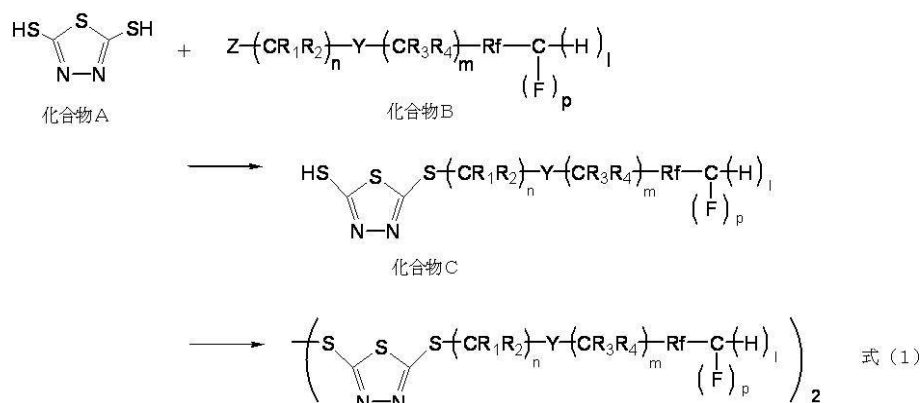
例えば、式（1）で表される化合物は、下記スキーム1またはスキーム2に示す工程により製造することができるが、これらに限定されるものではない。

以下、それぞれのスキームの手順について詳述する。

【0029】

【化3】

（スキーム1）



【0030】

スキーム1では、化合物A（1，3，4-チアジアゾール-2，5-ジチオール）と、

脱離基 Z を有する化合物 B とを用意して、両者を反応させることにより化合物 C を製造した後、化合物 C 同士を酸化反応より結合させ、所望の式 (1) で表される化合物を製造する。

【0031】

化合物 B 中の脱離基 Z の種類は特に制限されないが、好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、ノナフルオロブタンスルホニルオキシ基、などが挙げられる。

化合物 A と化合物 B との反応は、必要に応じて塩基の存在下で実施してもよい。反応に用いる塩基は既知の任意の化合物を用いることができるが、例えば、有機塩基（例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、モルホリン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムなど）、無機塩基（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水素化カリウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムアルミニウムなど）から、選択することが好ましい。

なお、必要に応じて、溶媒の存在下で上記反応を行ってもよい。使用される溶媒の種類は特に制限されず、水や、有機溶媒が挙げられる。

化合物 A と化合物 B との反応条件は特に制限されないが、生産性および収率のバランスから、0~150℃（好ましくは、20~100℃）で1~48時間（好ましくは、2~24時間）加熱処理を実施することが好ましい。

【0032】

次に、必要により未反応原料、副生成物、その他の不純物との分離精製を行うことにより、化合物 C を得る。分離精製は常法により行えばよく、例えば、有機溶媒を用いた抽出操作、再結晶、貧溶媒を用いた晶析、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーなどが挙げられる。

【0033】

次に、酸化剤の存在下、化合物 C 中のメルカプト基同士を結合させ、式 (1) で表される化合物を製造する。

使用できる酸化剤の種類は特に制限されないが、過酸化物（有機過酸化物、無機過酸化物）を使用することが好ましく、例えば、過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、メタクロロ過安息香酸、過酢酸などが挙げられる。

また、必要に応じて、触媒としてヨウ化物イオンの存在下で上記反応を実施することが好ましい。触媒となるヨウ化物イオンを与えるヨウ素含有化合物としては、ヨウ素、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなどの金属塩；ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムなどの四級アンモニウム塩などが挙げられる。なかでも、汎用性およびジスルフィド化合物が高収率で得られる点から、ヨウ化ナトリウムが好ましい。

上述した化合物 C 同士の反応条件は特に制限されないが、生産性および収率のバランスから-20℃~100℃（好ましくは、0~60℃）で0.5~48時間（好ましくは、1~24時間）加熱処理を実施することが好ましい。

上記反応終了後、必要に応じて、未反応原料、副生成物、その他の不純物との分離精製を行うことにより、式 (1) で表される化合物を得る。分離精製は常法により行えばよく、例えば、有機溶媒を用いた抽出操作、再結晶、貧溶媒を用いた晶析、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーなどが挙げられる。

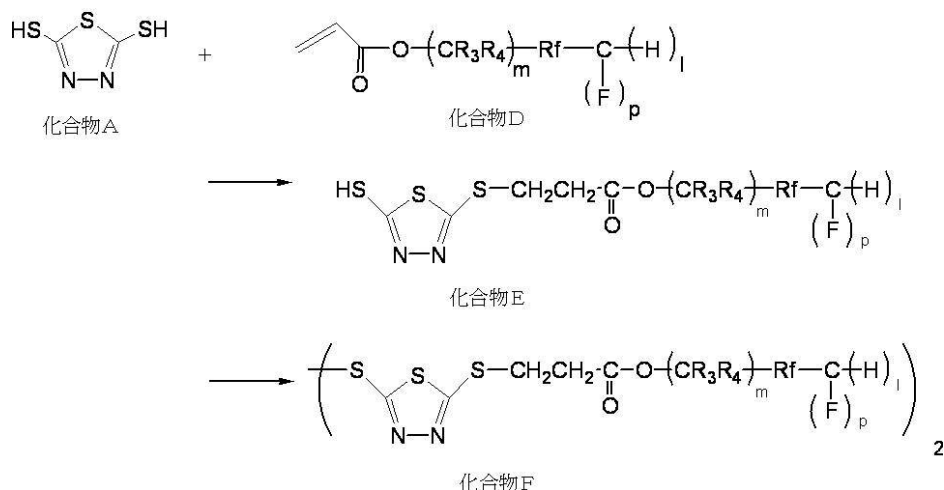
【0034】

なお、スキーム 1 中の化合物 B および化合物 C 中の R₁、R₂、R₃ および R₄、並びに、n、m、l、および p の定義は、上述の通りである。

【0035】

【化4】

(スキーム2)



10

【0036】

スキーム2では、化合物Aと、アクリロイル基を有する化合物D（アクリル酸エステル）とを用意して、両者を反応させることにより化合物Eを製造し、その後、化合物E同士を酸化反応より結合させ、所望の式（1）で表される化合物に該当する化合物Fを製造する。

20

化合物Aと化合物Dとの反応は、必要に応じて、溶媒の存在下で行ってもよい。使用される溶媒の種類は特に制限されず、水や、有機溶媒が挙げられる。

また、必要に応じて、スキーム1で説明した塩基の存在下で上記反応を行ってもよい。

また、必要に応じて、反応終了後、スキーム1で説明した各種分離精製を実施してもよい。

なお、化合物Aと化合物Dとの反応条件は特に制限されないが、生産性および収率のバランスから、0～150℃（好ましくは、20～100℃）で1～48時間（好ましくは、2～24時間）加熱処理を実施することが好ましい。

【0037】

30

化合物E同士の酸化反応は、スキーム1で説明した化合物C同士の酸化反応の手順に従って、実施することが好ましい。

【0038】

なお、スキーム2中の化合物D、化合物E、および化合物F中の R_3 および R_4 、並びに、 m 、 l 、および p の定義は、上述の通りである。

【0039】

式（1）で表される化合物は、各種用途に使用できる。

また、式（1）で表される化合物は、フッ素含有ポリマー（フッ素系樹脂）やフッ素含有溶剤との優れた親和性を有する。フッ素含有ポリマーとしては、公知のフッ素原子を含むポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、パーフルオロ（ブテニルビニルエーテル）の環化重合体（サイトップ（登録商標）））が挙げられる。また、フッ素含有ポリマーは、フッ素含有エチレン性モノマーを重合させて得られるポリマーであってもよい。フッ素含有エチレン性モノマーとしては、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、三フッ化塩化ビニル、フッ化ビニル、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ素含有（メタ）アクリル系単量体（例えば、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピ

40

50

ルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレート)などが挙げられる。

フッ素含有溶剤としては、公知のフッ素原子を含む溶剤が挙げられる。フッ素含有溶剤としては、フッ素変性脂肪族炭化水素系溶媒、フッ素変性芳香族炭化水素系溶媒、フッ素変性エーテル系溶媒、フッ素変性アルキルアミン系溶媒などが挙げられる。具体的には、例えば、ペルフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリペンチルアミン等のポリフルオロトリアルキルアミン化合物(フッ素変性アルキルアミン系溶媒); ペルフルオロデカリン、ペルフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロ(1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン)、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロデカン、ペルフルオロドデカン、ペルフルオロ(2, 7-ジメチルオクタン)、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 3-テトラクロロ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパン、1, 1, 3, 4-テトラクロロ-1, 2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタン、ペルフルオロ(1, 2-ジメチルヘキサン)、ペルフルオロ(1, 3-ジメチルヘキサン)、2 H, 3 H-ペルフルオロペンタン、1 H-ペルフルオロヘキサン、1 H-ペルフルオロオクタン、1 H-ペルフルオロデカン、1 H, 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロヘキサン、1 H, 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロオクタン、1 H, 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロデカン、3 H, 4 H-ペルフルオロ-2-メチルペンタン、2 H, 3 H-ペルフルオロ-2-メチルペンタン、1 H-1, 1-ジクロロペルフルオロプロパン、1 H-1, 3-ジクロロペルフルオロプロパン、ペルフルオロヘブタン等のフッ素変性脂肪族炭化水素系溶媒; m-キシレントリフロライド、m-キシレンヘキサフロライド、ベンゾトリフロライド等のフッ素変性芳香族炭化水素系溶媒; メチルパーフルオロブチルエーテル、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)等のフッ素変性エーテル系溶媒、などが例示できる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は質量基準である。

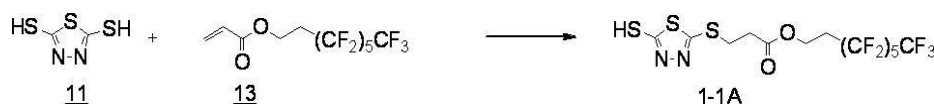
【0041】

<実施例1：化合物1-1の合成>

下記スキームに従って、化合物1-1Aを合成した。

【0042】

【化5】



【0043】

反応容器に、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジチオール(和光純薬製)(4.0 g, 26.6 mmol)、テトラヒドロフラン(80 mL)を加えて完溶させた。アクリル酸3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチル(11.13 g, 26.6 mmol)を、滴下漏斗から0.5時間掛けて滴下した。65℃で6時間攪拌後、室温まで冷却し、溶液を減圧濃縮した。反応混合物にヘキサン200 mLを添加し、氷浴にて冷却して、粗結晶15 gを得た。粗結晶のうち7.5 gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相：ヘキサン/酢酸エチル=2/1~1/1)にて精製し、化合物1-1Aを6 g得た(収率79%)。

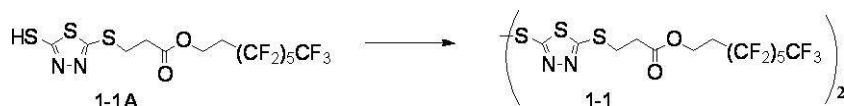
【0044】

次に、得られた化合物1-1Aを用いて、下記スキームに従って、化合物1-1を合成

した。

【0045】

【化6】



【0046】

反応容器に、化合物1-1A（3.0g、5.28mmol）、酢酸エチル（20ml）を加えて完溶させた。ヨウ化ナトリウム（79.1mg、0.528mmol）と30%過酸化水素（22.11mmol、2.39g）をこの順で加えて、室温で1時間攪拌した。析出した結晶を100mlの水で洗浄し、得られた粗結晶2.7gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1～1／1）にて精製し、本発明の化合物1-1を2.4g得た（収率80%）。

10

得られた本発明の化合物1-1のNMRスペクトルは以下の通りであった。

¹H-NMR（溶媒：重クロロホルム、基準：テトラメチルシラン）：4.43（2H, t）、3.60（2H, t）、2.95（2H, t）、2.49（2H, m）

¹H-NMRのデータにおいて、各プロトンのピークが特徴的な位置に観察されることから、本発明の化合物1-1の化合物であると同定した。

【0047】

なお、上記において式（1）で表される化合物の具体例として例示した化合物1-2～1-6は、上記実施例1と合成法および、文献既知の方法を用いて、同様に合成した。

20

【0048】

<溶解性評価>

（試験方法）

パーフルオロトリブチルアミン／1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール／Cytop CTL-809M（旭硝子製）＝85／10／5の混合溶液に、本発明の式（1）で表される化合物（化合物1-1～1-6）、または、下記の比較用化合物C-1～C-3をCytop CTL-809Mに対して0.1質量%、0.25質量%、0.5質量%、1.0質量%になるようにそれぞれ添加した後、混合溶液をガラス基板上に膜厚が2μmになるようにそれぞれ塗布した後、乾燥した。

30

光学顕微鏡にて、得られたそれぞれの塗膜の表面形状を観察し、溶け残りや泣き出し（ブリードアウト）の有無を確認し、以下の基準に沿って評価した。

A：1.0質量%にてとけ残りや泣き出しは生じなかった。

B：0.5質量%まで相溶したが、1.0質量%にてとけ残りまたは泣き出しが生じた。

C：0.25質量%まで相溶したが、0.5質量%にてとけ残りまたは泣き出しが生じた。

D：0.1質量%まで相溶したが、0.25質量%にてとけ残りまたは泣き出しが生じた。

。

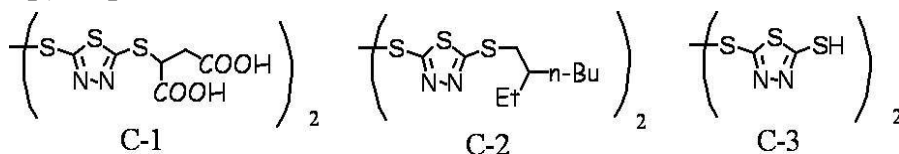
E：0.1質量%でとけ残りは生じなかったが、泣き出しが生じた。

F：0.1質量%で相溶せず、とけ残りが生じた。

【0049】

40

【化7】



【0050】

【表 1】

表1

化合物	溶解性	備考
化合物1-1	A	本発明
化合物1-2	A	本発明
化合物1-3	A	本発明
化合物1-4	C	本発明
化合物1-5	B	本発明
化合物1-6	C	本発明
C-1	F	比較例
C-2	E	比較例
C-3	F	比較例

10

【0051】

含フッ素アルキル基を含まない比較用化合物 C-1～C-3 を使用した場合は、0.1 質量%において溶け残りまたは泣き出しが発生した。

これに対し、本発明の式(1)の化合物は樹脂に優れた相溶性を示し、フッ素系材料との親和性が高いことが分かる。なかでも、炭素数が5以上のパーフルオロアルキレン基を含み、pが3でlが0で、R₃およびR₄が水素原子である化合物1-1～1-3においては、フッ素系材料との親和性がより高いことが確認された。

20

フロントページの続き

(72)発明者 松下 泰明

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4C036 AD08 AD20 AD27