(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年1 月25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010713 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 30/04 (2006.01) *C07F 5/00* (2006.01)
C07C 49/255 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312601

(22) 国際出願日: 2006 年6 月23 日 (23.06.2006)

(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2005-212770 2005 年7 月22 日 (22.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤 善人 (ANDO, Yoshito) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 田中 義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太，外(ASAHINA, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目２番２２号 ＮＳビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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: POLYMERIZABLE FLUORINE-CONTAINING COMPOUND METAL COMPLEX, POLYMERIZABLE FLUORINE-CONTAINING COMPLEX COMPOSITION CONTAINING THE METAL COMPLEX AND COMPOSITE MATERIAL PREPARED FROM THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合性含フッ素化合物金属錯体、該金属錯体を含む重合性含フッ素錯体組成物および該組成物から得られる複合材料

(57) Abstract: Provided is a polymerizable metal complex which is improved in the tendency to decrease in various activities under the influence of the external environment (e.g., an acid) and can provide a material that can retain a high luminous intensity. A polymerizable fluorine-containing compound metal complex having at least one fluorine-containing ethylenically unsaturated compound ligand coordinated to a metal; and a polymerizable fluorine-containing complex composition comprising the polymerizable fluorine-containing compound metal complex, a polymerizable compound capable of copolymerizing with the fluorine-containing ethylenically unsaturated compound ligand of the polymerizable fluorine-containing compound metal complex and a polymerization initiator.

(57) 要約: 酸などの外部環境からの影響による錯体の各種活性の損なわれやすさを改善し、高発光強度を維持できる材料を与え得る重合性金属錯体を提供する。少なくとも１個の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子が金属に配位してなる重合性含フッ素化合物金属錯体、および該重合性含フッ素化合物金属錯体と該重合性含フッ素化合物金属錯体の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子と共重合可能な重合性化合物と重合開始剤とからなる重合性含フッ素錯体組成物。

WO 2007/010713 A1

明 細 書

重合性含フッ素化合物金属錯体、該金属錯体を含む重合性含フッ素錯体組成物および該組成物から得られる複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、重合性含フッ素化合物金属錯体、該金属錯体を含む重合性含フッ素錯体組成物および該組成物から得られる複合材料に関する。

背景技術

[0002] 石英系ファイバ(GOF)またはプラスチック光ファイバ(POF)を用いた光通信システムは、大容量かつ高速のデータ伝送を可能にし、今後、家庭内LANや自動車内LANでの光ネットワークの構築が考えられている。

[0003] 光通信システムでは、伝播、分岐、接続、スイッチングの際に生ずる損失が原因で、光信号の減衰が生じ、光信号の減衰を補償するため、光増幅器や光増幅素子などによる増幅が必要になる。

[0004] 光増幅機能や発光機能を発現可能な材料としては希土類金属イオンをドープさせた(石英)ガラス系材料が代表的に挙げられる。しかし、それらを用いての種々な形状への加工は困難であり、例えば光導波路型の光増幅素子または発光素子として回路中に組み込むには、数多くの工程や大きなエネルギーの消費を必要とする。

[0005] そこで、容易に加工が可能で、光増幅素子または発光素子に利用できる有機系の光機能性材料が求められている。

[0006] 有機系の金属錯体を用いた材料としては、(1)マトリックスにポリマーを使用し、有機金属錯体または無機金属錯体を分散させる方法、(2)重合性化合物を配位子とする金属錯体を重合して高分子量化する方法などが知られている。

[0007] 前記(1)の方法の代表例としては、含フッ素アクリレート系ポリマーに希土類金属錯体を分散させた組成物があげられる(特開2000－63682号公報)。

[0008] この特開2000－63682号公報には、含フッ素メタクリレートおよび含フッ素アクリレートの具体例として、ポリ(ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート)、ポリ(ヘキサフルオロ－n－プロピルメタクリレート)およびポリフルオロイソプロピルアクリレートが例

示され(特開2000－63682号公報の段落番号[0069])、実施例においてもマトリックスポリマーとしてヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(iFPMA)の単独ポリマー、ナフィオン(デュポン社の商標)、iFPMAとメチルメタクリレート(MMA)の共ポリマー、MMAとフルオロイソプロピルアクリレートの共ポリマー、MMAとヘキサフルオロ－n－プロピルメタクリレートの共ポリマーなどがフッ素原子を持たないPMMAに比べて発光強度が改善されているとの目視による官能的な評価データが示されている。

[0009] しかし、これら特開2000－63682号公報の希土類金属錯体を含む組成物は、発光強度、発光効率において不十分である。また耐熱性においても不充分であり、場合によっては、素子の発熱などにより形状が変化してしまう。

[0010] (2)の方法としては、たとえば特許第3506459号明細書、特開平11－52127号公報および特開2004－346312号公報が知られている。

[0011] 特許第3506459号明細書には、メタクリル酸と銅との錯体をメタクリル酸メチル(MMA)やMMAとネオペンチルグリコールジメタクリレートの単量体混合物、MMAとエチレングリコールジメタクリレートの単量体混合物と共重合させて得られたアクリル板が充分な赤外線吸収性能を有していたことが記載されている。

[0012] 特開平11－52127号公報には、アクリル酸またはメタクリル酸のリン酸エステルと銅との錯体とヒドロキシメチルメタクリレートなどの炭化水素系のラジカル重合性単量体との共重合体が赤外線吸収能を有し耐熱性にも優れることが記載されている。

[0013] 特開2004－346312号公報には、重合性の有機リン化合物などを配位子とする金錯体を単独またはビニルカルバゾール、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、スチレンなどと共重合して得られる有機高分子発光素子材料が記載されている。

[0014] しかしこれらの特許第3506459号明細書、特開平11－52127号公報および特開2004－346312号公報記載の材料は、重合性配位子自体が炭化水素系の重合性化合物であるため、得られる重合体金属錯体の発光強度が充分に発揮されない点で課題が残っている。

発明の開示

[0015] 本発明は、たとえば高発光強度を維持できる材料を与え得る含フッ素系の重合性有機金属錯体を提供することを目的とする。

[0016] その他の課題については、以下の説明において具体的に記載していく。

[0017] すなわち本発明は、少なくとも1個の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子が金属に配位してなる重合性含フッ素化合物金属錯体に関する。

[0018] 前記含フッ素化合物錯体としては、式(I):

$$[Pm-Q]_n M[R-Q]_m \qquad (I)$$

(式中、Pm－Qは含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子;R－Qは含フッ素エチレン性不飽和基を有さない有機化合物配位子;Mは配位金属;nは正の整数;mは0または正の整数;n＋mは配位数)で示される重合性含フッ素化合物金属錯体が好ましい。

[0019] 前記含フッ素エチレン性不飽和化合物としては、式(1):

[0020] [化1]

$$\begin{array}{l} CX^1X^2=CX^3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad (CX^4X^5)_a-(O)_b-(C=O)_c-(R)_d-Q \end{array} \qquad (1)$$

[0021] (式中、X^1およびX^2は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF;X^3はH、F、CH_3またはCF_3;X^4およびX^5は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF;Rはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～100の2価の炭化水素基またはフッ素原子で置換されていてもよくかつエーテル結合を有する炭素数2～100の2価の炭化水素基;Qは前記金属に配位し得る配位構造単位;a、b、cおよびdは同じかまたは異なり、いずれも0または1)で表され、かつ必ずフッ素原子を含む含フッ素化合物が好ましい。

[0022] 錯体を構成する金属としては、周期律表の2～13族および希土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属が好ましくあげられる。

[0023] また本発明は、

(a)前記重合性含フッ素化合物金属錯体、

(b)該重合性含フッ素化合物金属錯体の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子と共重合可能な重合性化合物、および

(c)重合開始剤

とからなり、重合性含フッ素化合物金属錯体(a)100質量部に対し、重合性化合物(b)が0～99900質量部および重合開始剤(c)が0～10質量部含まれてなる重合性含フッ素錯体組成物に関する。

[0024] 重合性化合物(b)としては、含フッ素オレフィンが好ましく例示できる。

[0025] 本発明の組成物には、前記重合性化合物(b)に代えてまたは加えて、マトリックスポリマー形成用の重合性化合物(e)を含ませてもよい。

[0026] このマトリックスポリマー形成用の重合性化合物(e)としては、エポキシ系モノマー、シリコーン系モノマー、ウレタン系モノマー、アクリル系モノマー、フッ素系モノマーまたはこれらの混合物などがあげられる。

[0027] 本発明はまた、前記重合性含フッ素錯体組成物を重合反応に供して得られるポリマー性含フッ素有機金属錯体からなる複合材料にも関する。

[0028] さらに本発明は、前記重合性含フッ素化合物金属錯体がマトリックスポリマー中に分散してなる複合材料にも関する。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明の重合性含フッ素化合物金属錯体について説明する。

[0030] 重合性含フッ素化合物金属錯体は、少なくとも1個の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子が金属に配位して構成されている。ここで重要な点は、少なくとも1個の配位子がフッ素原子を含んでいる点と、該配位子がエチレン性不飽和基を有している点、すなわち重合性(例えばラジカル重合性、カチオン重合性など)の含フッ素化合物配位子である点である。本発明の重合性含フッ素化合物金属錯体は、重合性の含フッ素化合物配位子が金属に配位して構成されることから、重合性含フッ素化合物配位子に重合性化合物を適宜重合させ有機金属錯体の配位子の分子量を適度に調節することができる。この結果、適度に分子量制御されたポリマー性含フッ素有機金属錯体を合成し易く、マトリックスポリマーにポリマー性含フッ素有機金属錯体が均一分散され、たとえば高発光強度を維持できる複合材料を得ることができるようになる。

[0031] 本発明の重合性含フッ素化合物錯体としては、金属と配位構造単位Qとの配位形

態、金属の種類、金属の電荷(電荷補償型か電荷非補償型か)、配位数などによって異なるが、式(I):

$$[Pm-Q]_n M[R-Q]_m \qquad (I)$$

(式中、Pm－Qは含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子;R－Qは含フッ素エチレン性不飽和基を有さない有機化合物配位子;Mは配位金属;nは正の整数;mは0または正の整数;n＋mは配位数)で示される重合性含フッ素化合物金属錯体が好ましい。

[0032] 金属Mとしては、含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子(Pm－Q)に配位できるものであれば限定されないが、周期律表の2～13族および希土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属が良好な配位状態を形成できる点で好ましい。これらの金属は配位結合を形成するときは、0価(電荷非補償型)でも1～3価のイオン(電荷補償型)でもよい。

[0033] 周期律表2～13族に属する金属としては、たとえばバリウム(Ba)などの2族元素;イットリウム(Y)などの3族元素(希土類元素は除く);チタン(Ti)などの4族元素;バナジウム(V)などの5族元素;モリブデン(Mo)などの6族元素;マンガン(Mn)などの7族元素;ルテニウム(Ru)などの8族元素;コバルト(Co)、イリジウム(Ir)などの9族元素;ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)などの10族元素;銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)などの11族元素;亜鉛(Zn)などの12族元素;インジウム(In)などの13族元素が例示できる。

[0034] 希土類金属は、周期律表においてアクチニウムを除くスカンジニウム族元素とランタノイド族の17種の元素のなかから選ばれる少なくとも1種であり、なかでも、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、プラセオジウム(Pr)、ホルミウム(Ho)、ネオジウム(Nd)、ユーロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、ジスプロシウム(Dy)、テルビウム(Tb)などが好ましくあげられる。

[0035] 重合性含フッ素化合物金属錯体または該重合性含フッ素化合物金属錯体から得られる複合材料を光学材料、特に光機能性材料として使用する場合には、これらのなかから、発光、光増幅および波長変換などの用途に応じ、また必要とする光の種類(波長)に応じて用いる金属、特に希土類元素の種類が選択される。

[0036] たとえば、波長1300～1550nmの近赤外光を用いた光通信の光増幅用途では、近赤外領域の蛍光発生能を有する希土類元素から選択するのが好ましい。

[0037] 具体的には、プラセオジウム(蛍光波長:1300nm)、エルビウム(蛍光波長:1550nm)などの希土類元素があげられ、波長850nmの近赤外光を用いた光通信の光増幅用途では、ネオジウム(蛍光波長:850nm)が好ましい。波長650nmの可視光を用いた光通信の光増幅用途では、ユーロピウム(蛍光波長:615nm)などが好ましい。

[0038] 発光素子および波長変換材料としての用途では、それぞれ必要とする波長の光を蛍光として発生する希土類元素が選択される。

[0039] 例えば、発光用途では、緑色発光のテルビウム(蛍光波長:532nm)、赤色発光のユーロピウム(蛍光波長:615nm)などから選択するのが好ましい。

[0040] 通常、希土類金属錯体は、希土類元素に1つ以上の配位子が配位結合したものであり、希土類金属イオンと比べ、希土類元素の周りを配位子がとり囲んでいる。そのため励起した希土類元素が発光する過程で、その蓄えられた希土類元素のエネルギーが周りのマトリックスポリマーに逃げて発光強度・発光効率が低下する場合がある。本発明では少なくとも1個の配位子をポリマー分子とすることにより、マトリックスポリマーと錯体との相互作用を抑え、エネルギーが逃げるのを抑えており、その結果、希土類金属からの発光強度・発光効率が増大するものである。

[0041] つぎに含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子(Pm－Q)について説明する。

[0042] 含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子(Pm－Q)としては、式(1):

[0043] [化2]

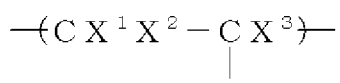
$$CX^1X^2=CX^3$$
$$|$$
$$(CX^4X^5)_a-(O)_b-(C=O)_c-(R)_d-Q \qquad (1)$$

[0044] (式中、X^1およびX^2は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF;X^3はH、F、CH_3またはCF_3;X^4およびX^5は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF;Rはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～100の2価の炭化水素基またはフッ素原子で置換されていてもよくかつエーテル結合を有する炭素数2～100の2価の炭化水素基;Qは前

記金属に配位し得る配位構造単位;a、b、cおよびdは同じかまたは異なり、いずれも0または1)で表され、かつ必ずフッ素原子を含む含フッ素化合物が好ましい。

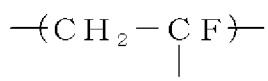
[0045] 式(1)において、

[0046] [化3]



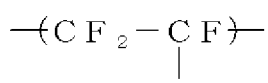
[0047] としては、たとえば

[0048] [化4]



[0049] または

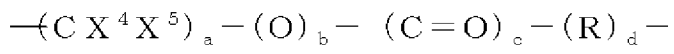
[0050] [化5]



[0051] があげられる。

[0052] また、式(1)の

[0053] [化6]



[0054] (式中、X^4、X^5、R、a、b、cおよびdは式(1)と同じ)で示される2価の有機基としては、たとえば

$-CF_2-O-Rf-$

または

$-O-Rf-$

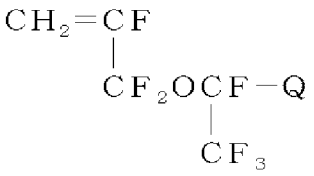
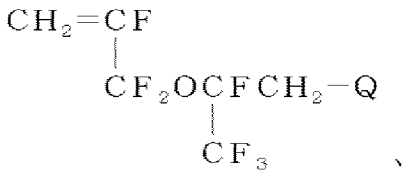
(式中、Rfは前記配位構造単位Qと結合する炭素数が1～50の含フッ素アルキレン基または炭素数が2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基)などがあげられる。

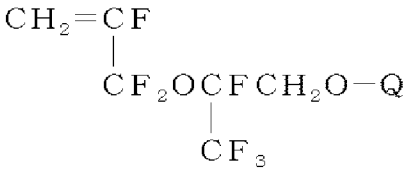
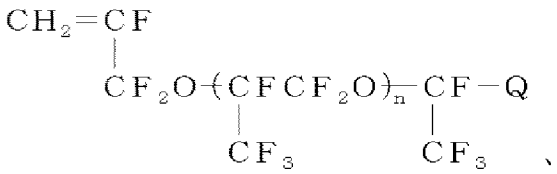
[0055] 式(1)の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子の具体例は、国際公開第02／072696A1号公報に式(2)として記載されている構造単位Mを与える単量体(m)の

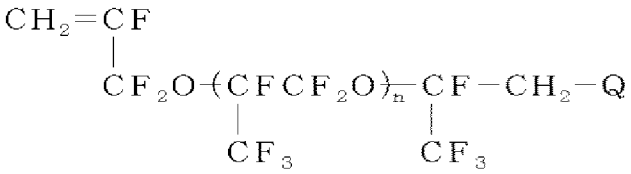
Rfを$(R)_d$－Qで置き換えたものが、好ましい範囲と共に例示できる。

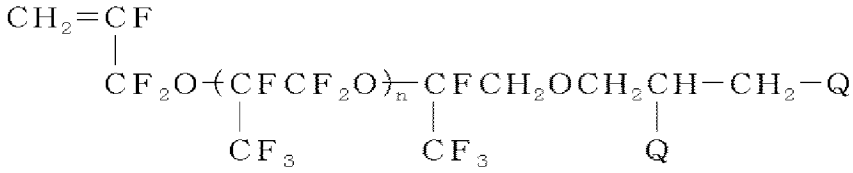
[0056] 式(1)で示される含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子の具体例としては、たとえばつぎのものが例示できる。

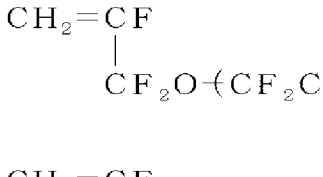
[0057] [化7]

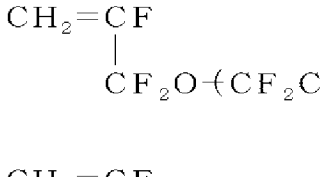

、

、

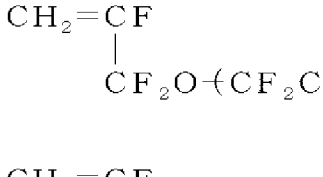

、

、

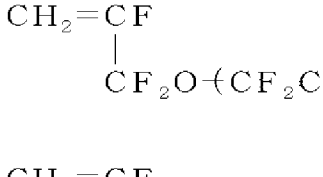

、

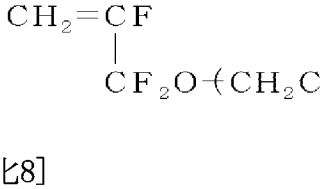

、


、

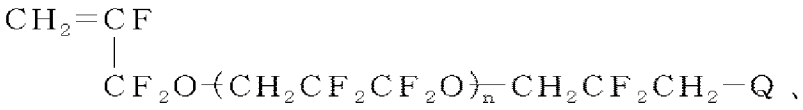

、

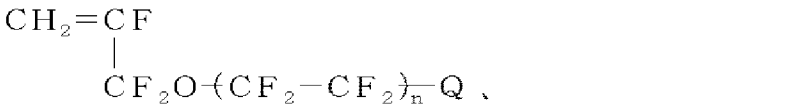

、

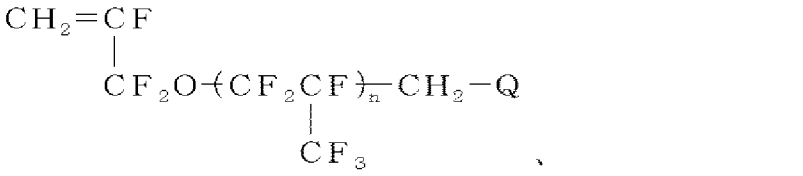

、

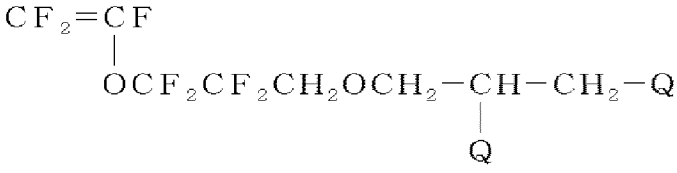

、

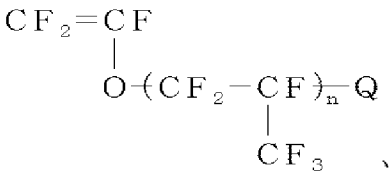
[0058] [化8]

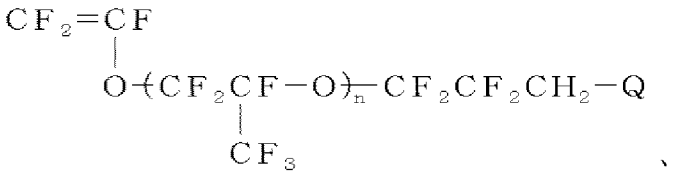


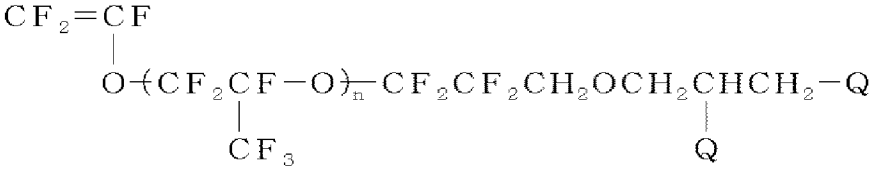


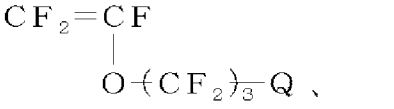


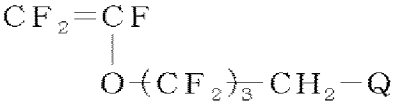


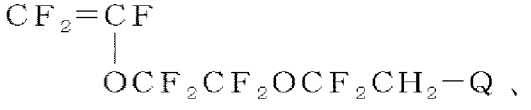




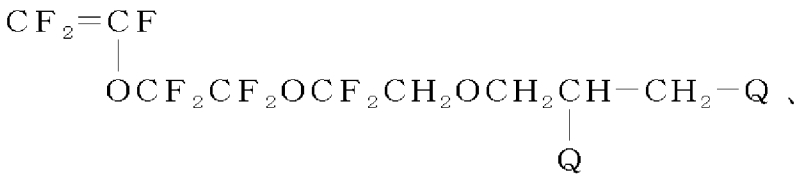


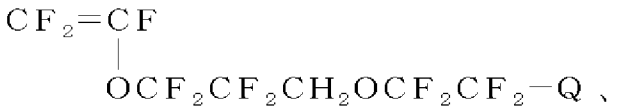


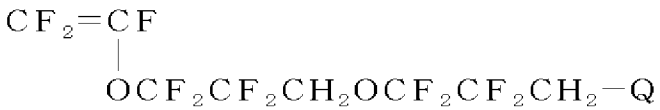




[0059] [化9]







[0060] (nは0～20の整数)

含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子(Pm－Q)の配位構造単位Qは、π電子を有する原子(例えばヘテロ原子など)や非重合性不飽和結合などを含むものであればよいが、非重合性炭素－炭素二重結合、炭素－ヘテロ原子間の二重結合、ヘテロ原子－ヘテロ原子間二重結合を有する含フッ素化合物単位であることが、特に、金属近傍にC－H結合が存在しないため、発光強度が低下しない点で好ましい。

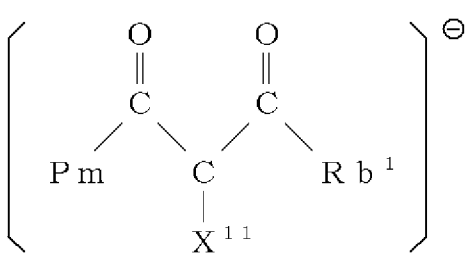
[0061] さらには、配位子自体アニオンを形成し、金属イオン(カチオン)と配位結合とイオン結合を形成する電荷補償タイプの配位子を含むことが、重合性含フッ素化合物金属錯体、さらにはそれから得られる複合材料の安定性、耐熱性、耐紫外線性に優れる点で好ましい。

[0062] 電荷補償タイプの含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子(Pm－Q)は具体的には、たとえばつぎのものがあげられる。

(b1) β－ジケトン構造を有する配位子

具体的には、式(b1a):

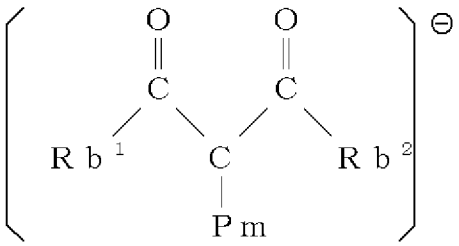
[0063] [化10]



[0064] (式中、Pmは含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子Pm－Qから配位構造単位Qを除いた残基;Rb^1は炭素数1～20の炭化水素基、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基、および複素環構造を有する炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種;X^{11}は水素原子、重水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の炭化水素基、および水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基から選ばれるもの)

または式(b1b):

[0065] [化11]

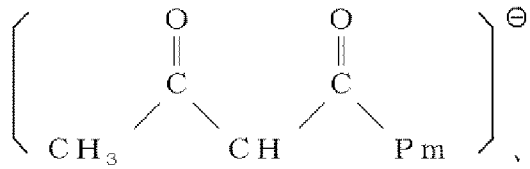
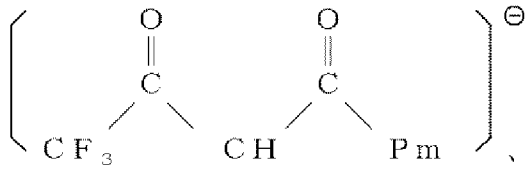
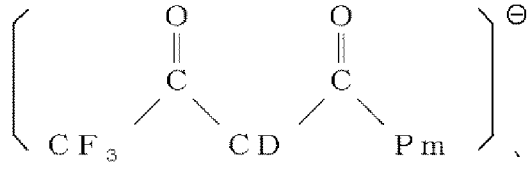
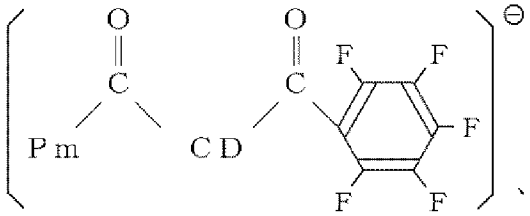
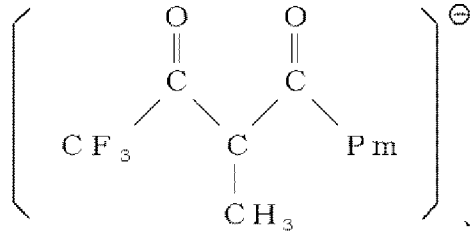
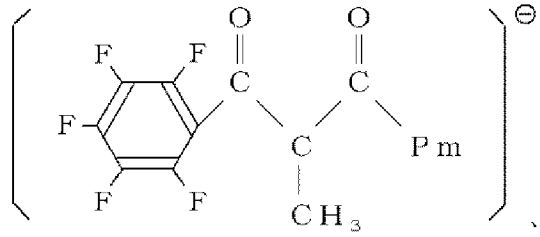
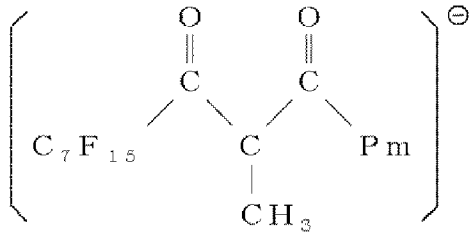
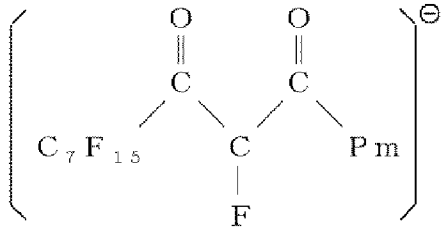
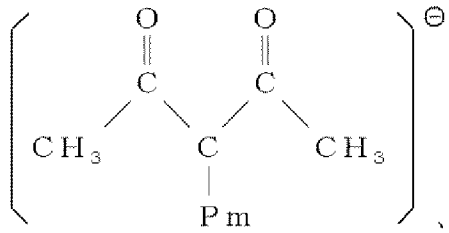
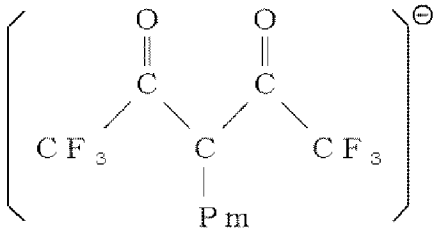
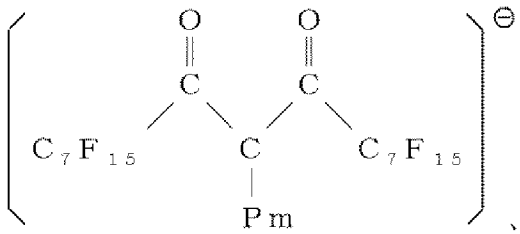
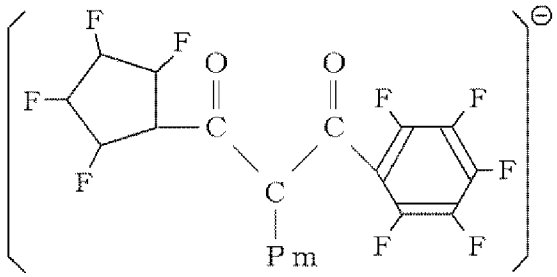


[0066] (式中、Pm、Rb^1は前記式(b1a)と同じ;Rb^2は炭素数1～20の炭化水素基、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基、および複素環構造を有する炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種)

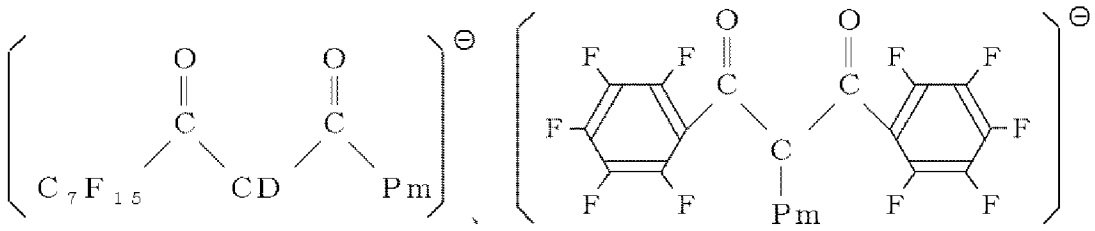
で示される配位子であり、これらは、錯体構成時の安定性、錯体構成時の吸収効率が良好な点で好ましい。

[0067] 具体的には、

[0068] [化12]

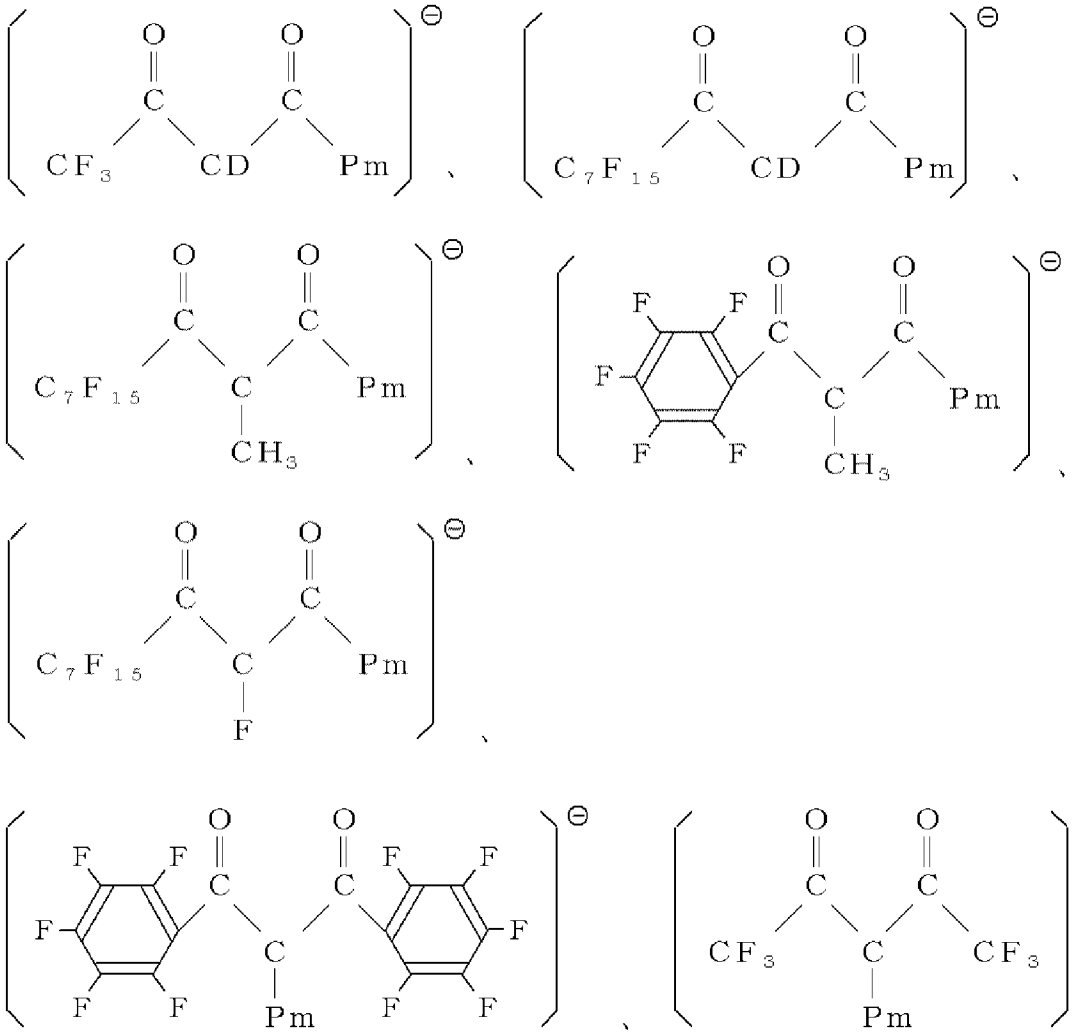

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

[化13]



[0069] が例示でき、なかでも

[0070] [化14]

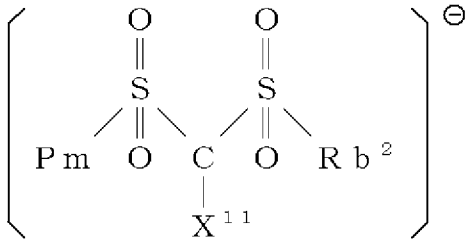


[0071] が好ましくあげられる。

(b2) β－ジスルフォニル構造を有する配位子

具体的には、式(b2a):

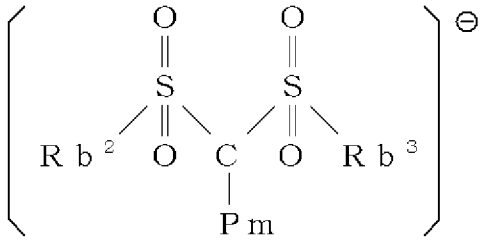
[0072] [化15]



[0073] (式中、Pm、X^{11}は前記式(b1a)と同じ;Rb^2は前記式(b1b)と同じ)

または式(b2b):

[0074] [化16]

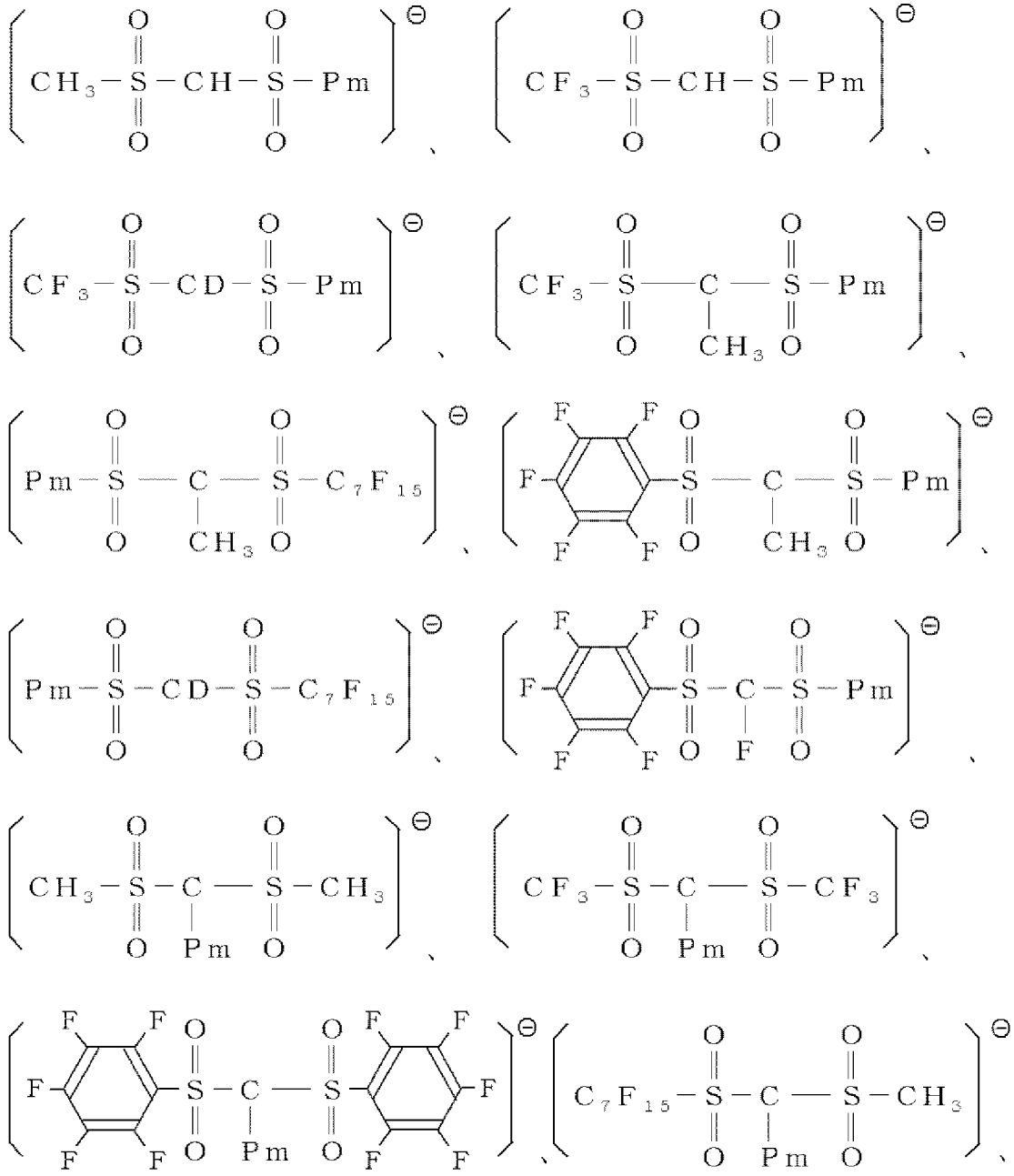


[0075] (式中、Pmは前記式(b1a)と同じ;Rb^2は前記式(b1b)と同じ;Rb^3は炭素数1～20の炭化水素基、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基、および複素環構造を有する炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種)

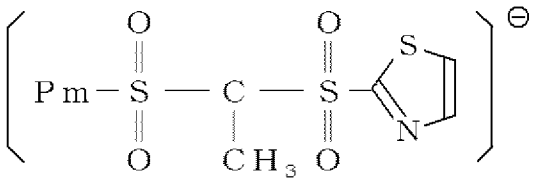
で示される配位子であり、これらは錯体構成時の安定性、錯体構成時の吸収効率が良好な点で好ましい。

[0076] 具体的には、

[0077] [化17]

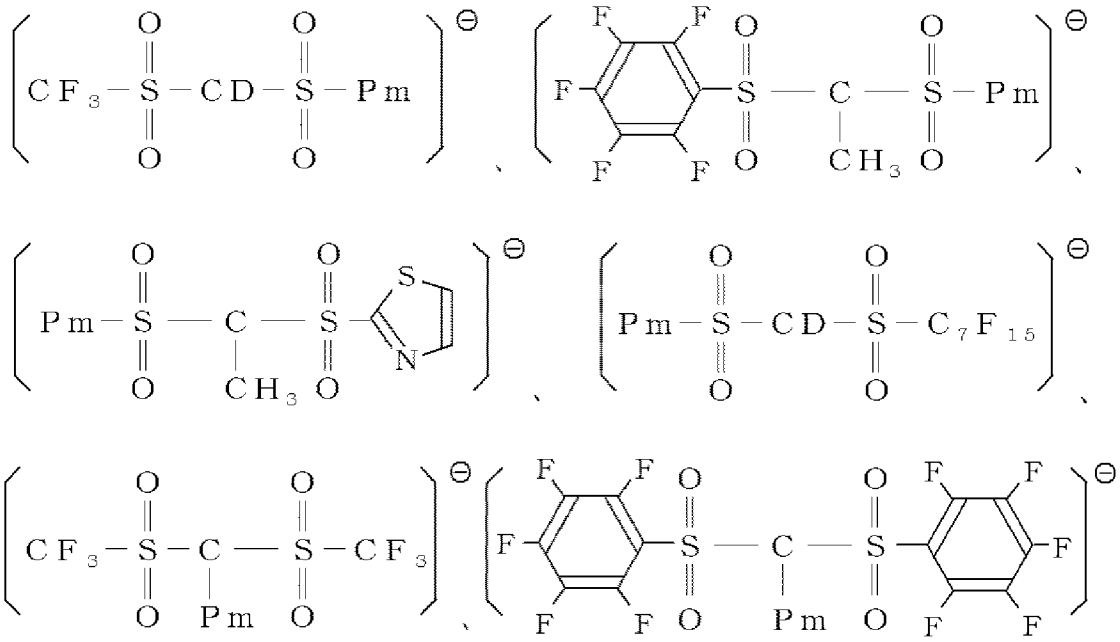


[化18]



[0078] が例示でき、なかでも

[0079] [化19]

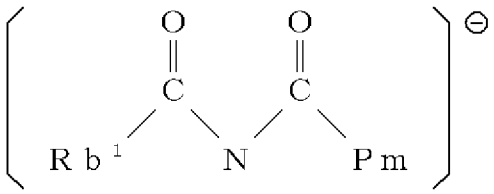


[0080] が好ましくあげられる。

(b3)カルボニルイミド構造を有する配位子

具体的には、式(b3):

[0081] [化20]

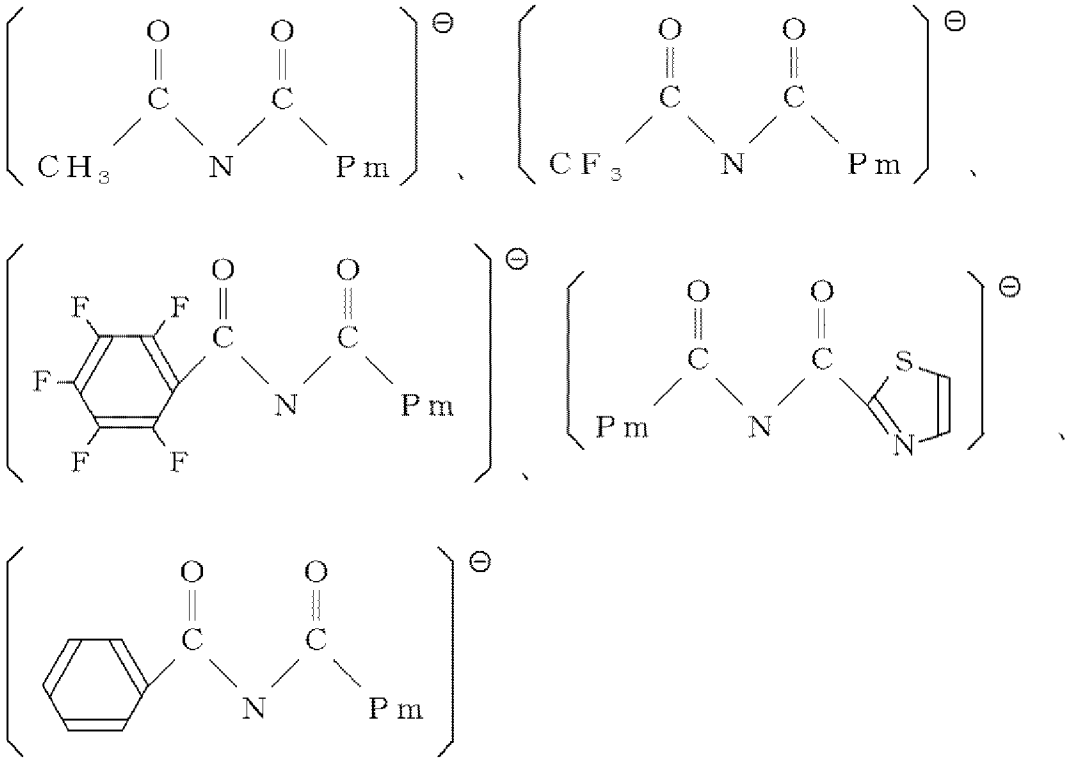


(b3)

[0082] (式中、Pm、Rb^1は前記式(b1a)と同じ)で示される配位子であり、これらは、発光効率、増幅効率が良好な点で好ましい。

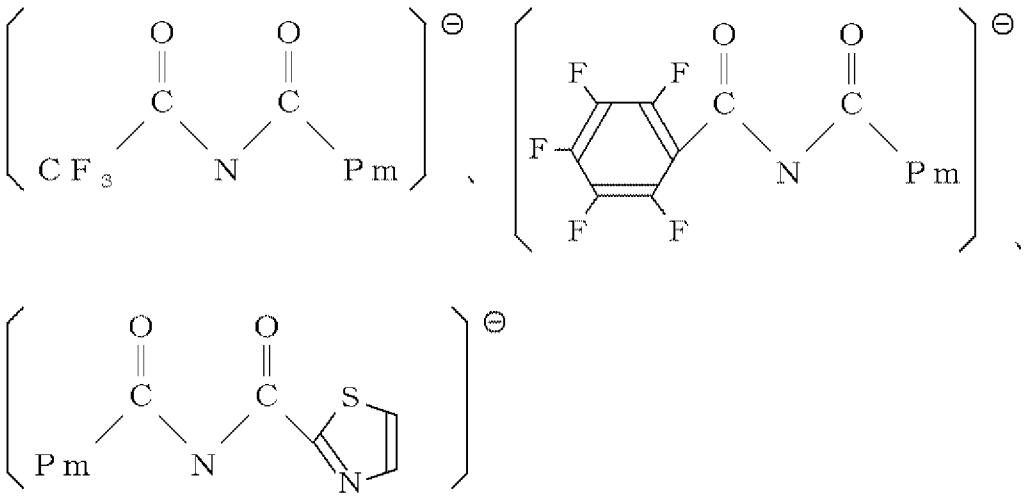
[0083] 具体的には、

[0084] [化21]



[0085] が例示でき、なかでも

[0086] [化22]

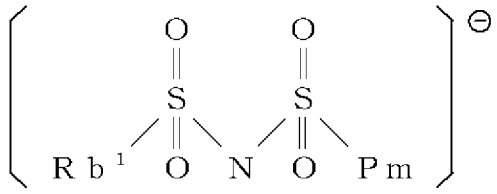


[0087] が好ましく挙げられる。

(b4)スルホンイミド構造を有する配位子

具体的には、式(b4):

[0088] [化23]

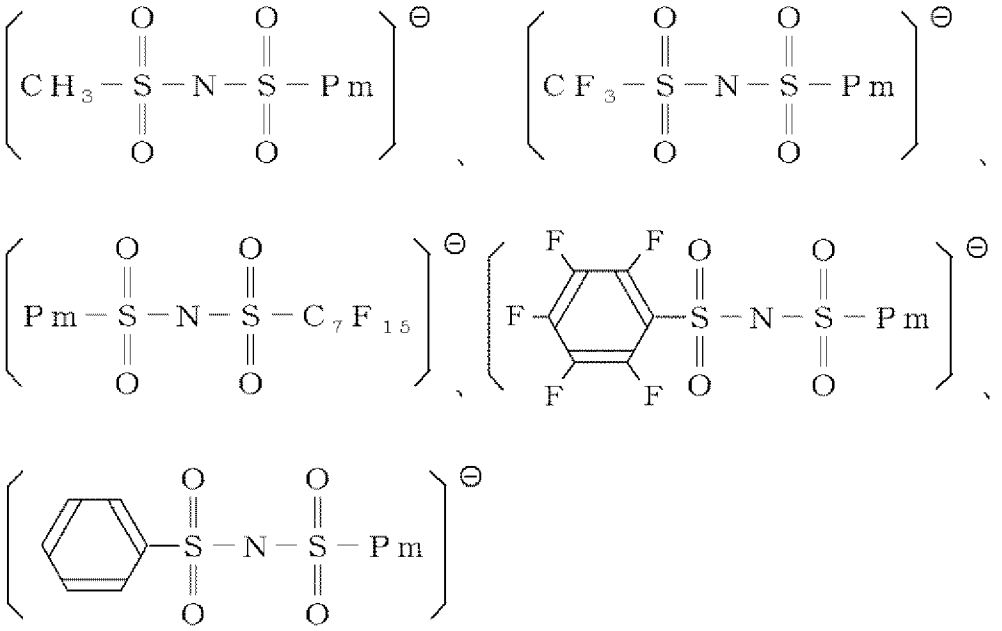


（ｂ４）

[0089] （式中、Pm、Rb^1は前記式(b1a)と同じ）で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率が良好な点で好ましい。

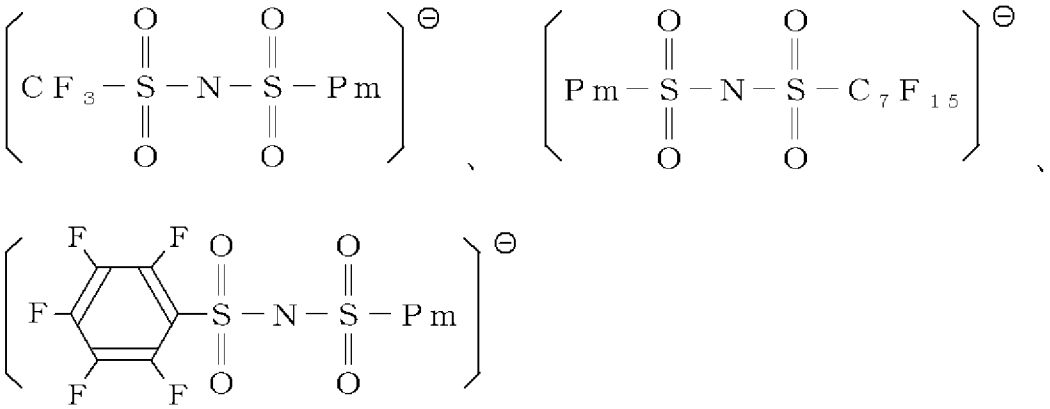
[0090] 具体的には、

[0091] [化24]



[0092] が例示でき、なかでも

[0093] [化25]



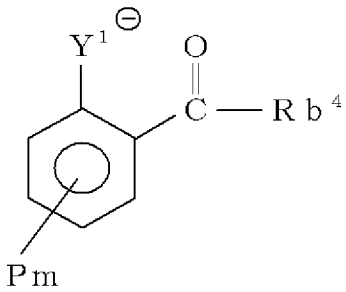
[0094] が好ましくあげられる。

[0095] 式(b1a)、(b1b)、(b2a)、(b2b)、(b3)および(b4)において、Pm、Rb^1～Rb^3はなかでも、少なくとも一方が水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基であることが発光(増幅)効率に優れている点、錯体構成時の安定性が優れている点で好ましい。

[0096] さらに式(b1a)、(b2a)において、X^{11}はなかでも、重水素原子またはフッ素原子であることが発光(増幅)効率に優れている点で好ましい。

(b5)式(b5)で示される配位子

[0097] [化26]

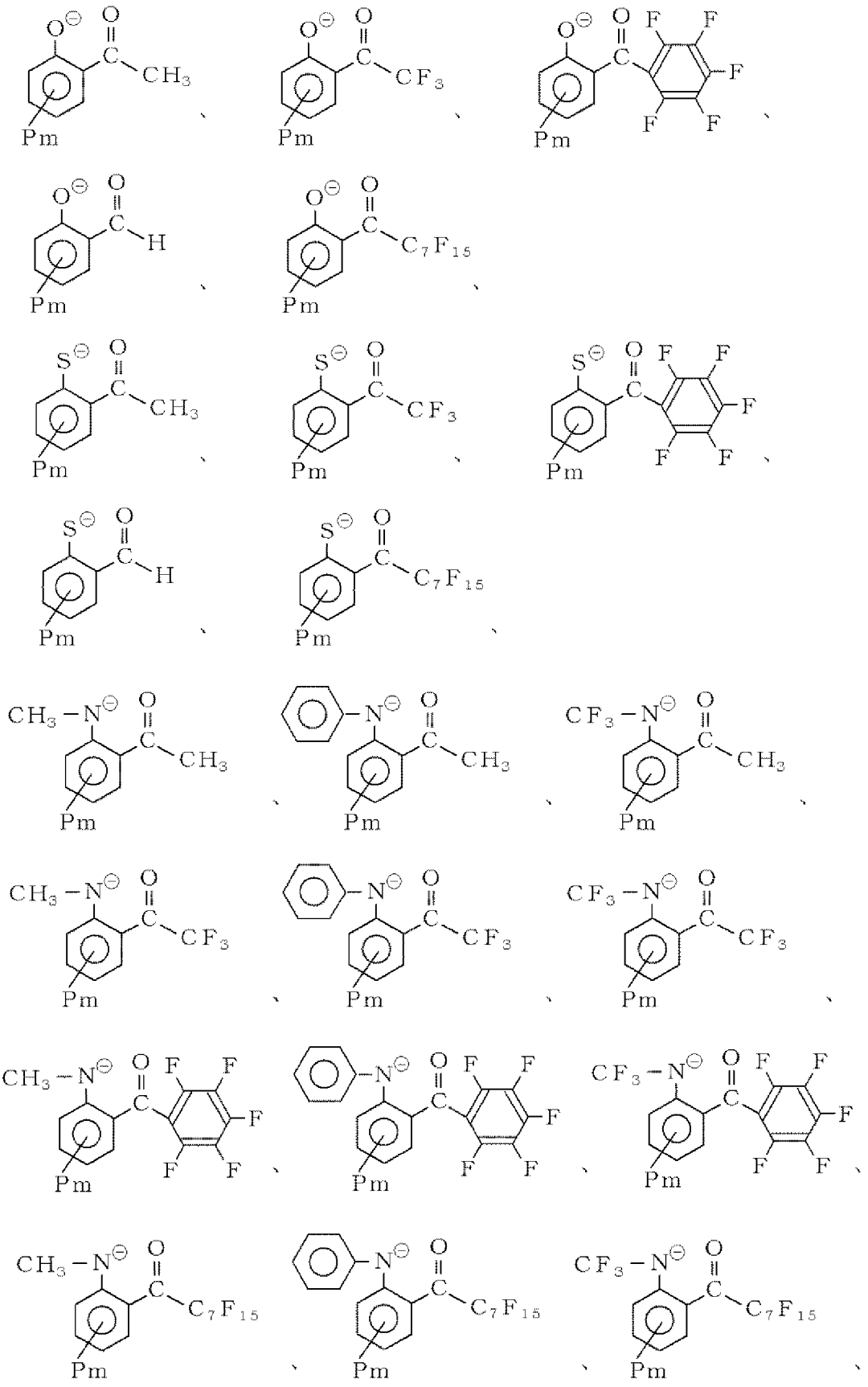


(b5)

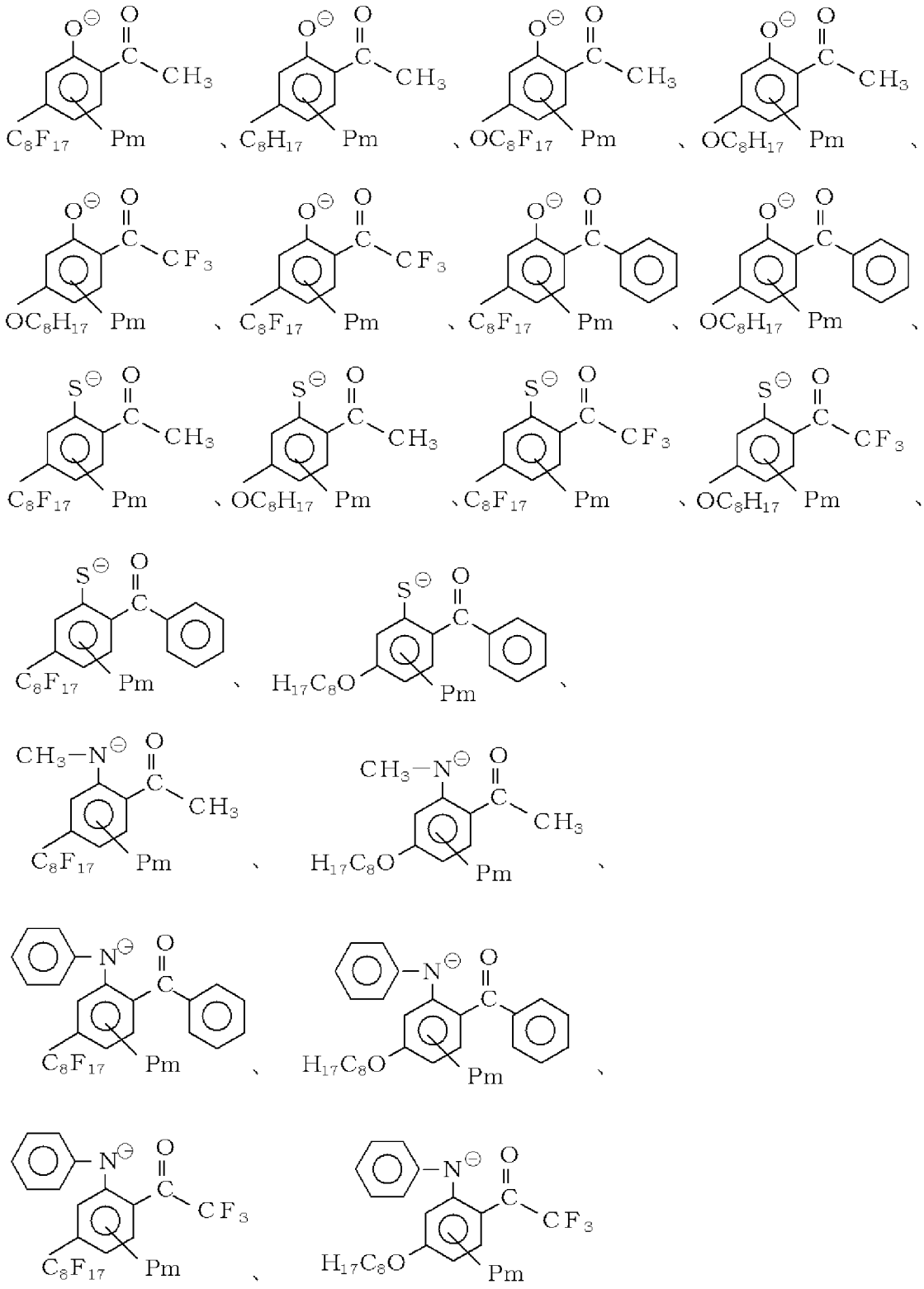
[0098] (式中、Pmは前記式(b1a)と同じ;Rb^4は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基、および複素環構造を有する炭素数1～20の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種;Y^1はO、SまたはN－R′ (R′は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、および水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基から選ばれるもの)で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率が良好な点で好ましい。

[0099] 具体的には、

[0100] [化27]

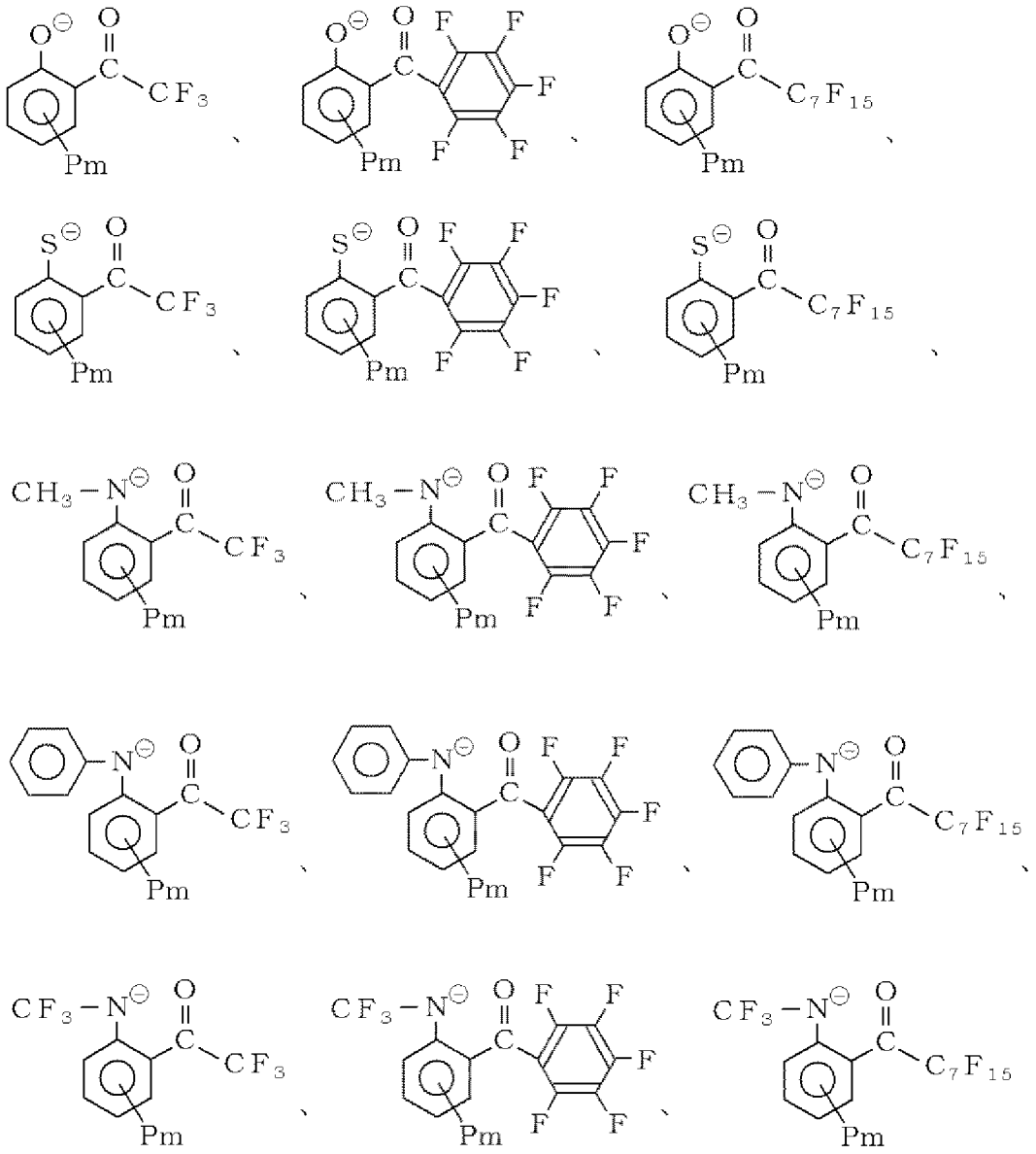


[0101] [化28]



[0102] が例示でき、なかでも

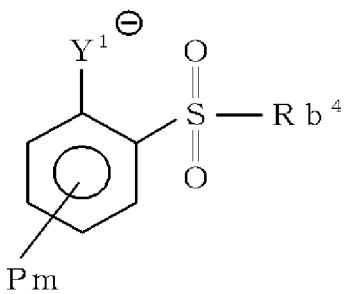
[0103] [化29]



[0104] が好ましくあげられる。

(b6)式(b6)で示される配位子

[0105] [化30]

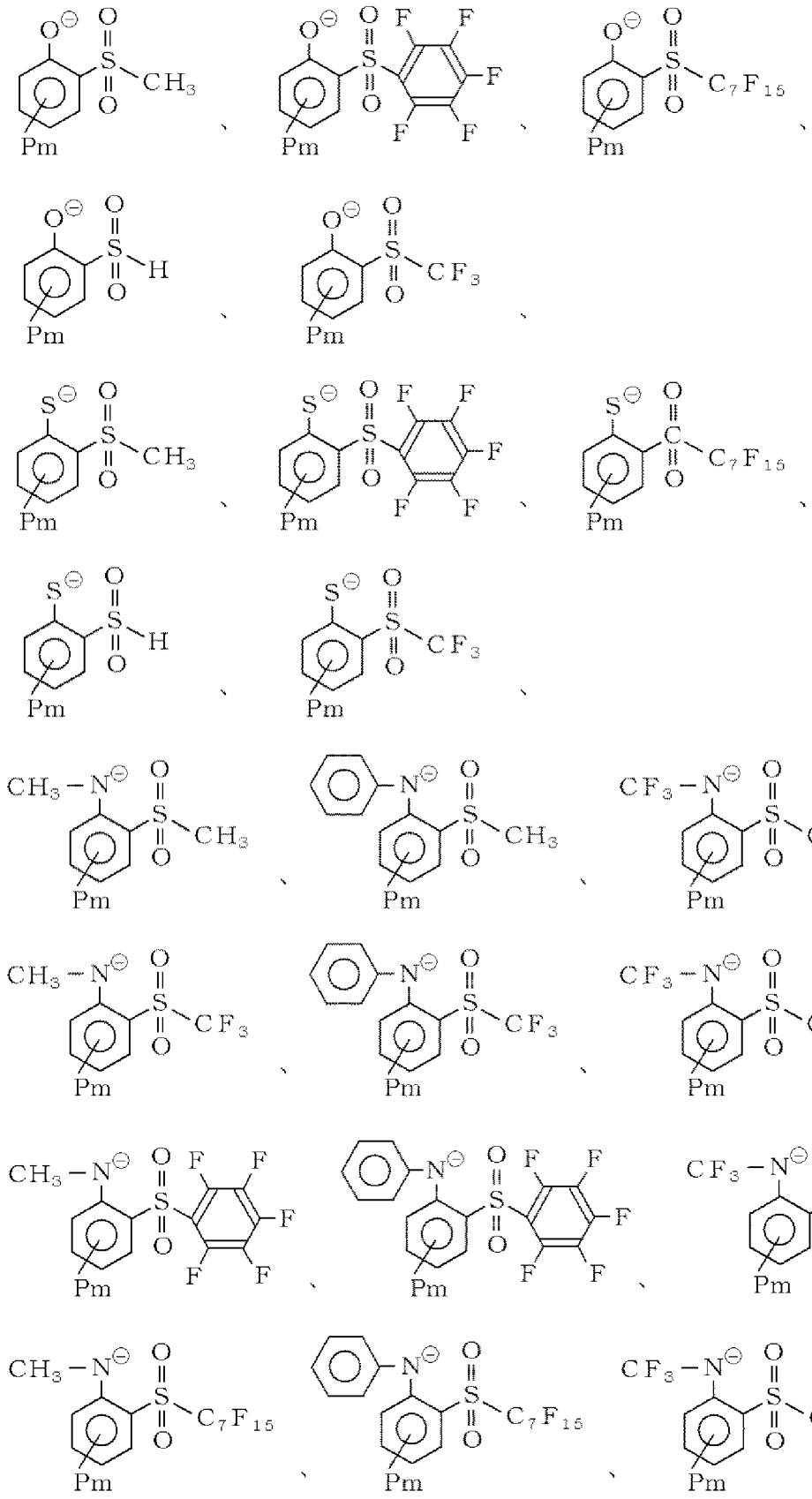


(b 6)

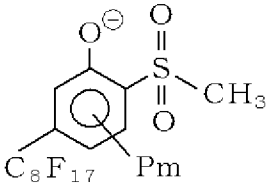
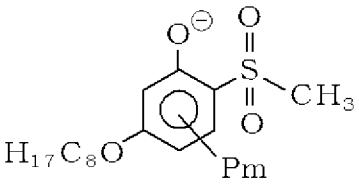
[0106] （式中、Pm、Rb^4およびY^1は前記式（b5）と同じ）で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率が良好な点で好ましい。

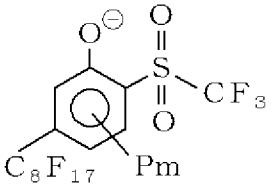
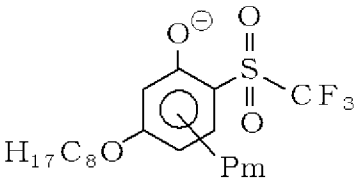
[0107] 具体的には、

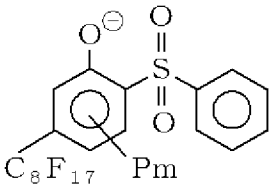
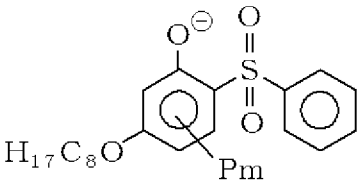
[0108] ［化31］

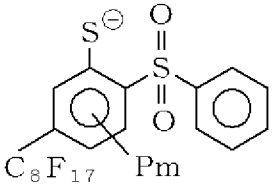
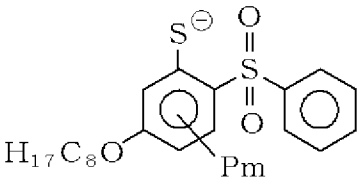


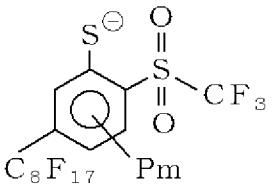
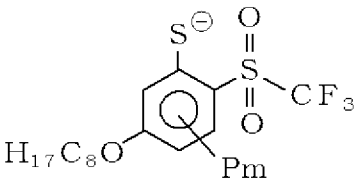
[0109] [化32]

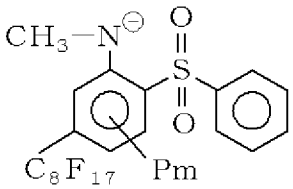
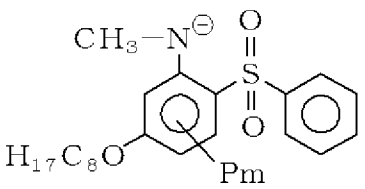

、

、

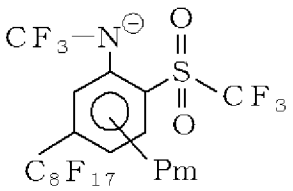
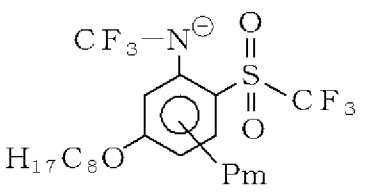

、

、


、

、


、

、

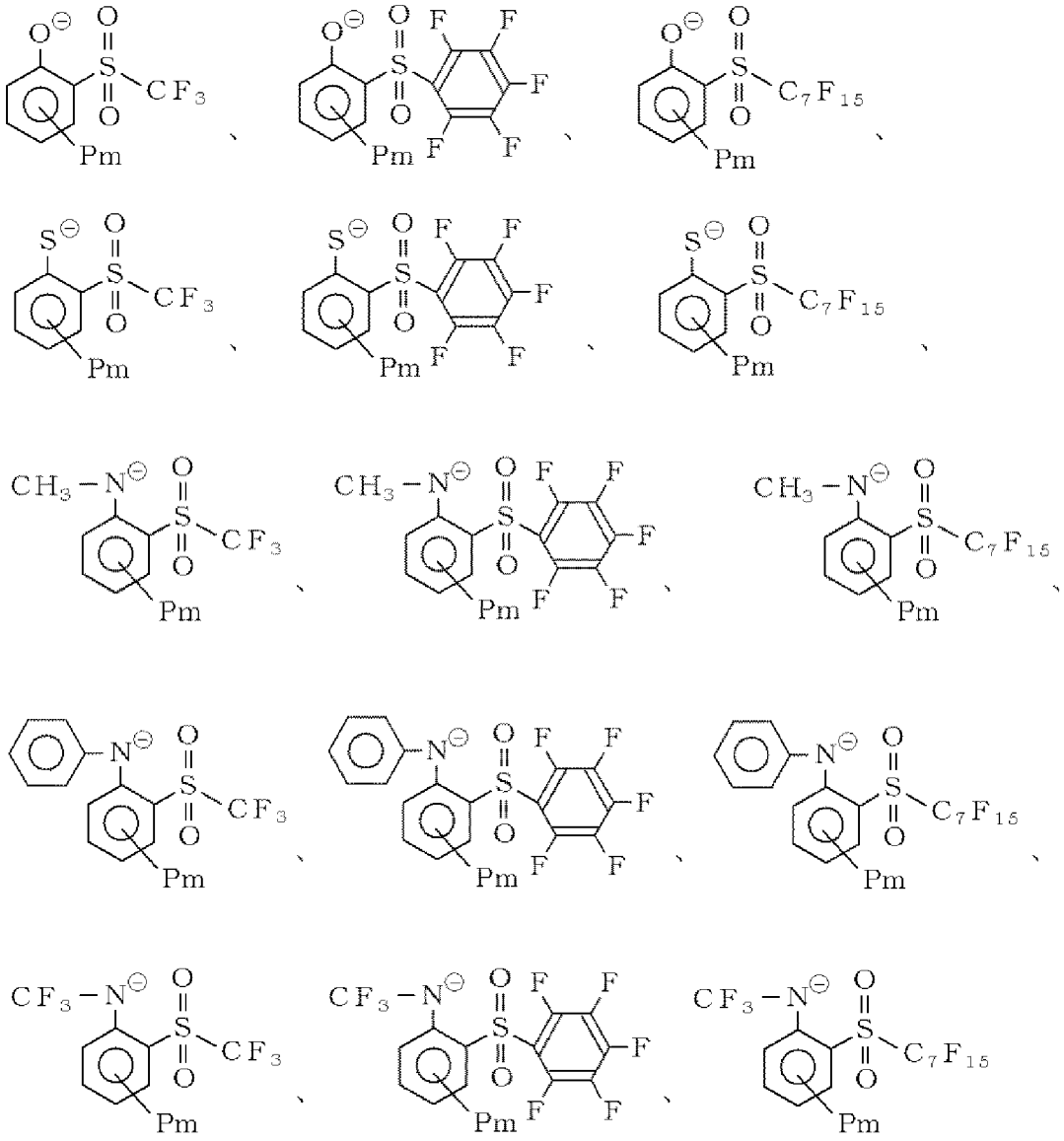

、

、


、

、


、


[0110] が例示でき、なかでも

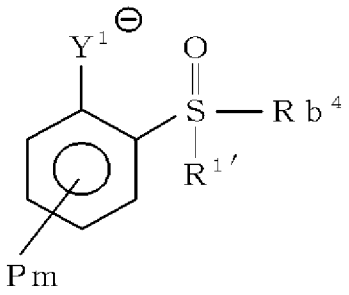
[0111] [化33]



[0112] が好ましくあげられる。

(b7)式(b7)で示される配位子

[0113] [化34]

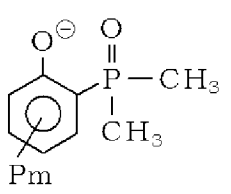
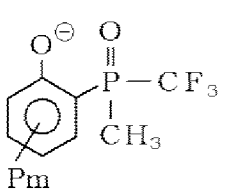
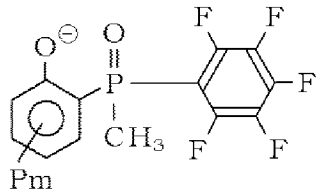
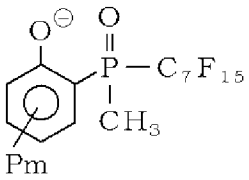
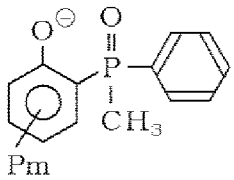
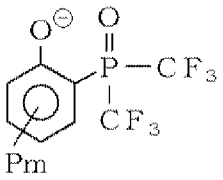
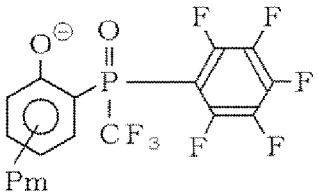
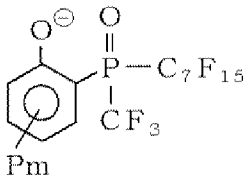
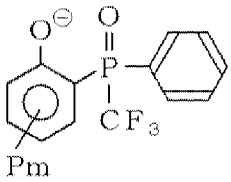
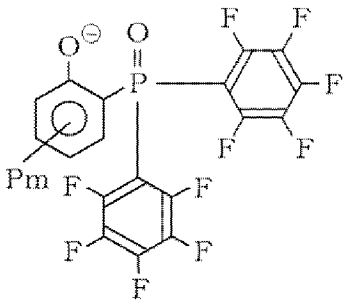
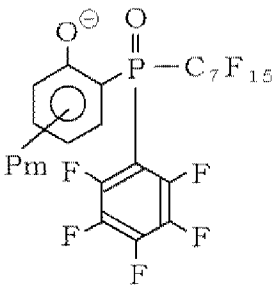
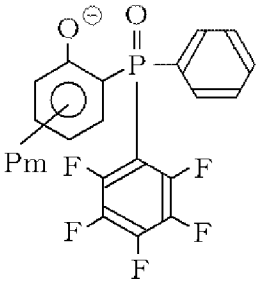
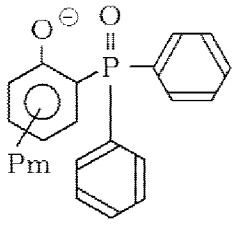
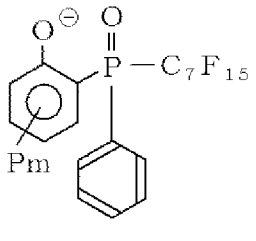
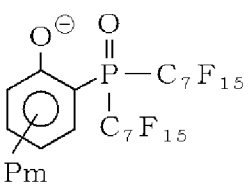


(b7)

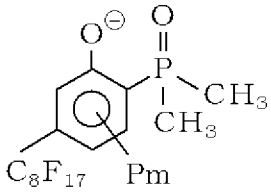
[0114] (式中、Pm、Rb^4およびY^1は前記式(b5)と同じ;$R^{1\prime}$ は炭素数1～20の炭化水素基および水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基から選ばれるものであって、またさらにリン原子を伴って環構造を形成してもよい)で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率が良好な点で好ましい。

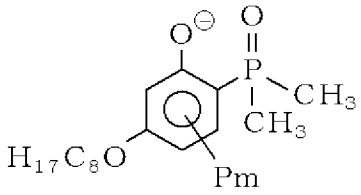
[0115] 具体的には、

[0116] [化35]

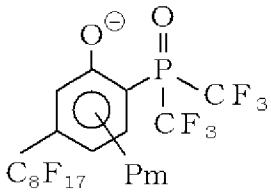
















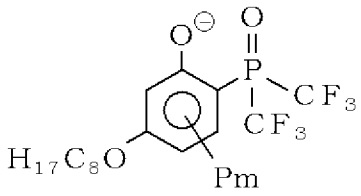
[0117] [化36]



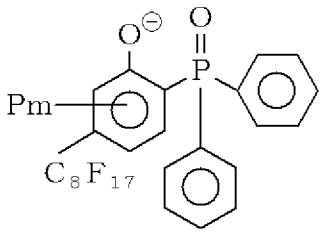
、


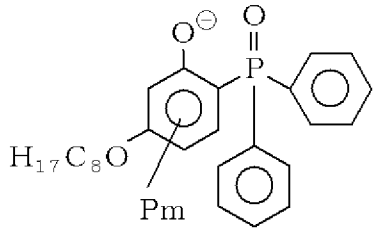
、



、


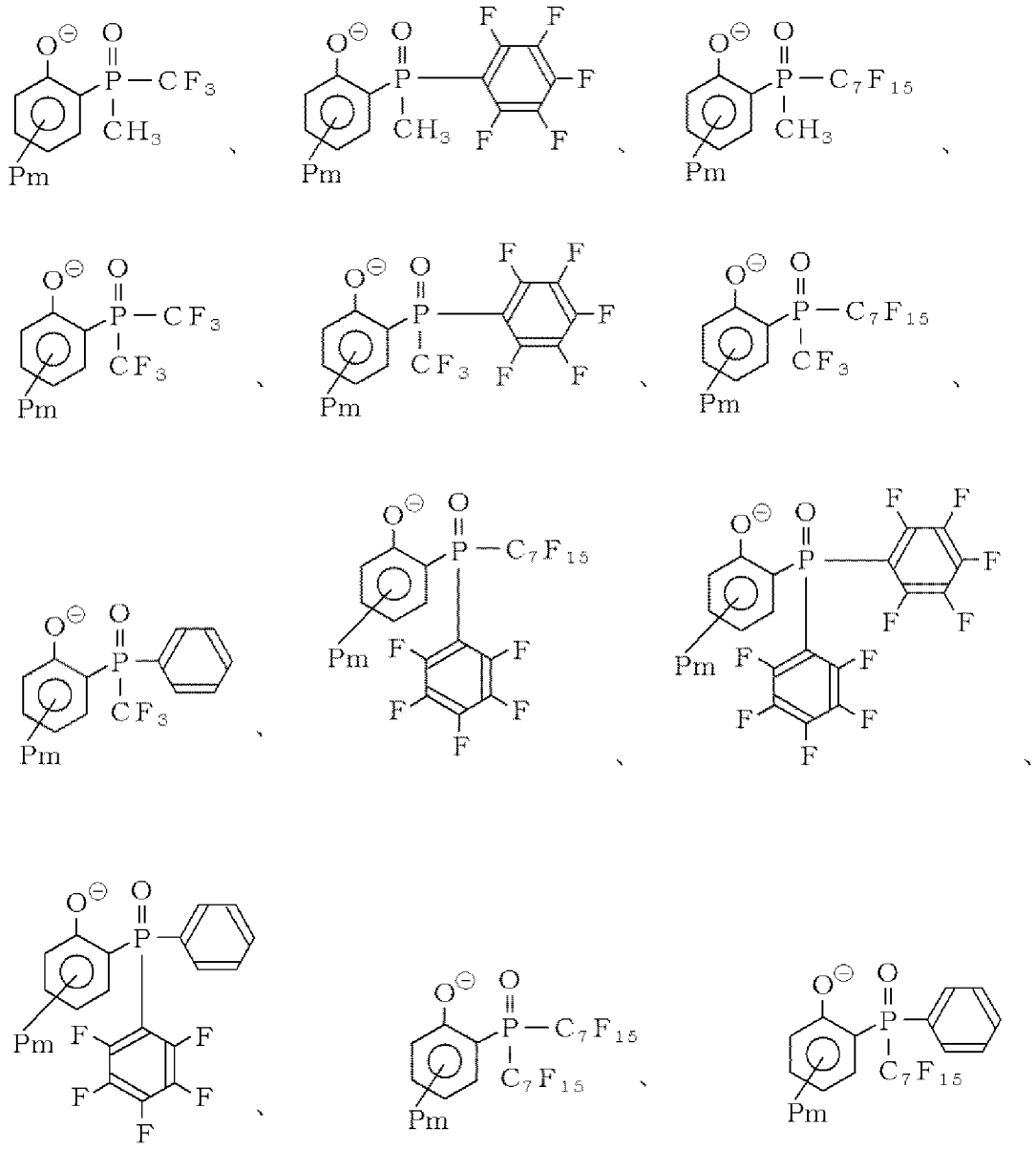
、



、


[0118] が例示でき、なかでも

[0119] [化37]



[0120] が好ましくあげられる。

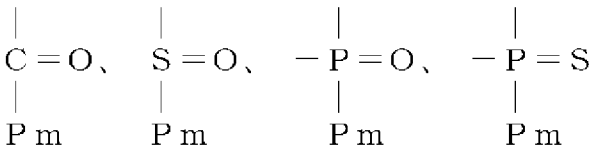
[0121] 式(b5)、(b6)および(b7)において、Rb^4は、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基であることが発光(増幅)効率に優れている点で好ましい。

[0122] 式(b7)において、$R^{1\prime}$ は、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1～20の含フッ素炭化水素基であることが発光(増幅)効率に優れている点で好ましい。

[0123] 本発明の重合性含フッ素化合物金属錯体は、さらに電荷(負の電荷)を有さない(0価)電荷非補償型の配位子を導入したものであってもよい。

[0124] 電荷非補償型の配位子とは、配位子全体で電荷を有さず、希土類金属などの金属の空のd起動に配位可能なπ電子対を有するもので、

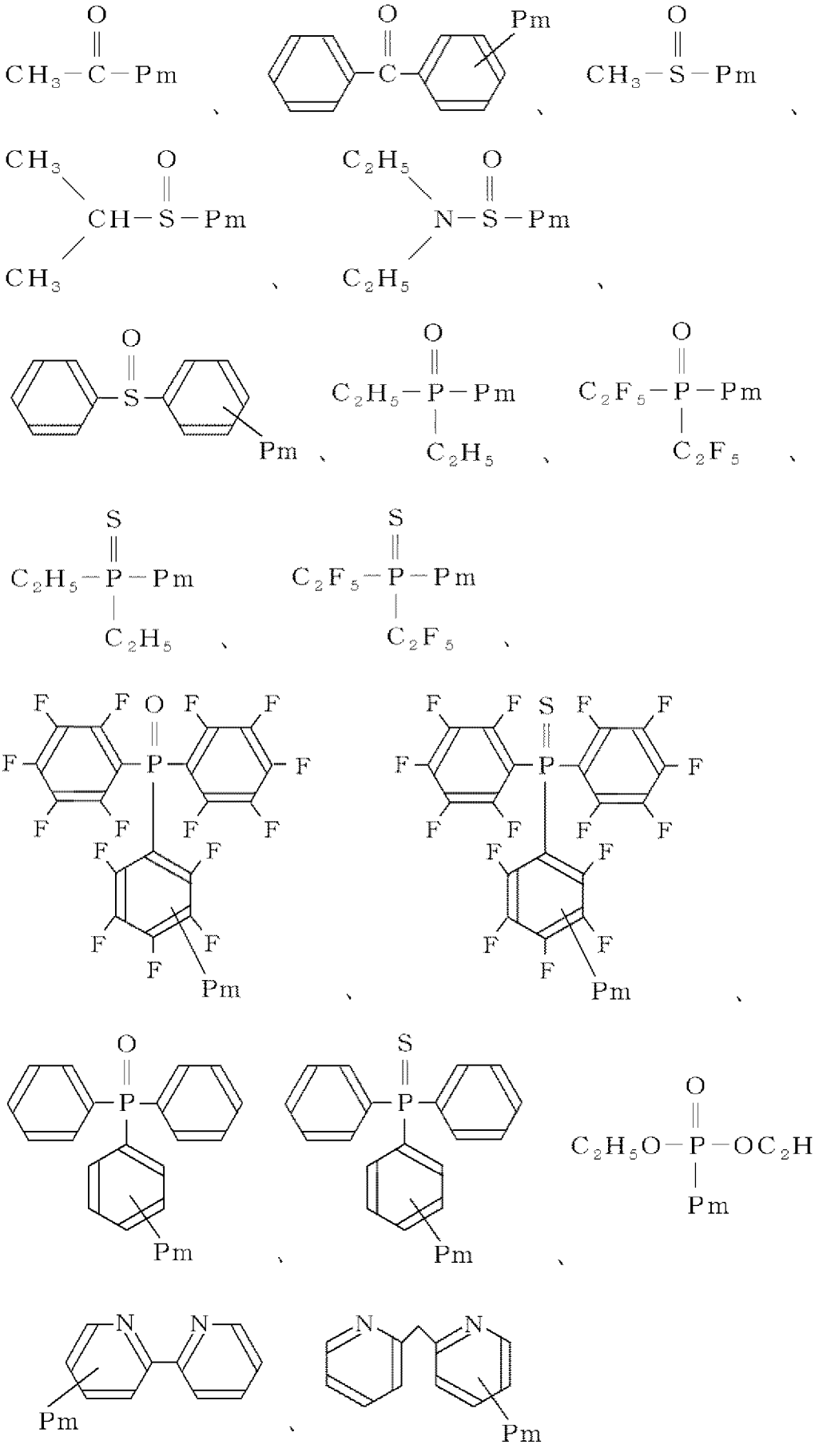
[0125] [化38]



[0126] などの部位を有する化合物から通常選択される。

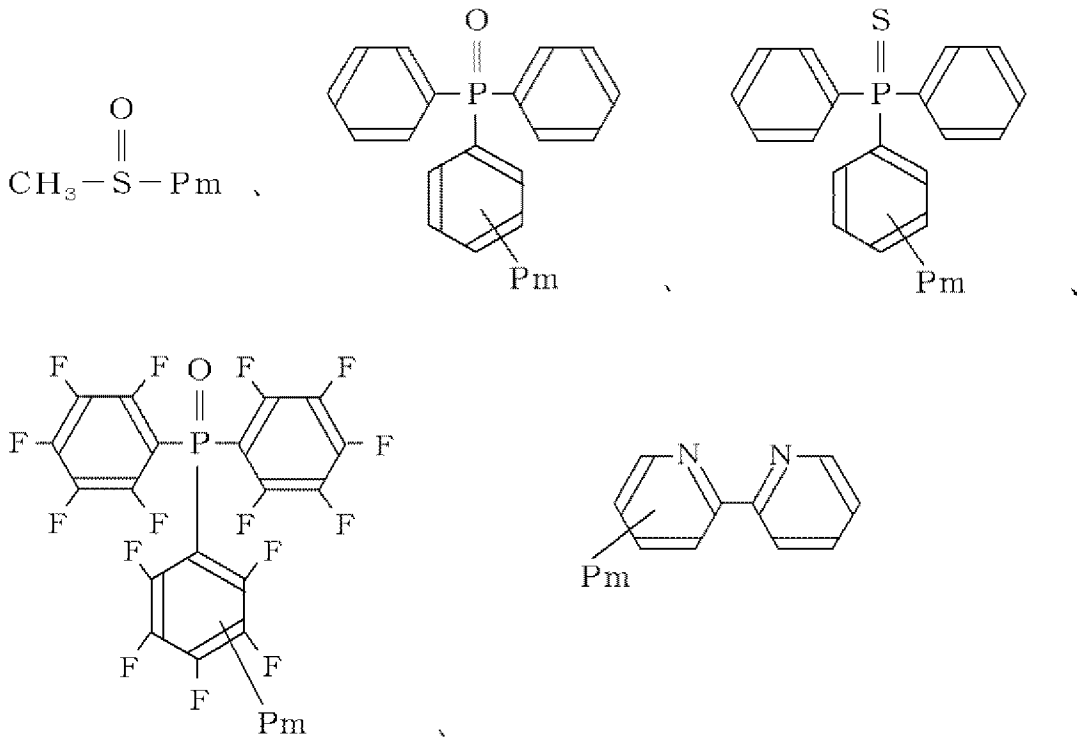
[0127] 具体的には、

[0128] [化39]



[0129] などがあげられ、好ましくは

[0130] [化40]



[0131] などがあげられる。

[0132] 電荷非補償型の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子において、一部にフッ素原子を導入したものが発光(増幅)効率に優れている点で優れている。

[0133] 本発明の重合性含フッ素化合物金属錯体は前記金属イオンに、前述の電荷補償型または電荷非補償型の単量体配位子から選ばれる少なくとも1種の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子が配位結合したものであればよく、他の配位子(R－Q)も含めて好ましくは2～4個の配位子が配位結合したものである。これらの配位子は、電荷補償型または電荷非補償型のいずれか一方のみで構成されていても、電荷補償型と電荷非補償型の両方を含んでいてもよい。

[0134] 本発明の重合性含フッ素化合物金属錯体における他の配位子(R－Q)は、従来公知のフッ素系または非フッ素系の非重合性の有機配位子でも、非フッ素系の重合性有機配位子でも、ポリマー性のフッ素系または非フッ素系の有機配位子でもよい。

[0135] フッ素系または非フッ素系の非重合性の有機配位子としては、前記の含フッ素エチ

レン性不飽和化合物配位子のPmにおいて、エチレン性不飽和結合を有さない飽和化合物に置き換えたもの、さらには配位構造単位Qも含めてフッ素原子を水素原子や重水素、非フッ素系の有機基に置き換えたものが例示できる。

[0136] 非フッ素系の重合性有機配位子としては、前記の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子のPmおよび配位構造単位Qのフッ素原子を水素原子や重水素、非フッ素系の有機基に置き換えたものが例示できる。

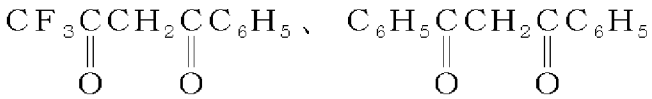
[0137] ポリマー性のフッ素系の有機配位子としては、前記の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子のPmをポリマー鎖(Pn)に置き換えたもの、さらにポリマー性の非フッ素系の有機配位子としては、ポリマー性のフッ素系の有機配位子のフッ素原子を水素原子や重水素、非フッ素系の有機基に置き換えたものが例示できる。

[0138] 含フッ素エチレン性不飽和化合物に配位構造単位Qを導入する方法としては、つぎの方法などが採用できる。

[0139] 官能基を有する含フッ素エチレン性不飽和化合物に配位構造を含む化合物を反応させる方法があり、配位構造を含む化合物は、目的とする配位構造に合わせて選択すればよく、たとえば前記(b1)のβジケトン構造を導入する場合には、ヘキサフルオロアセチルアセトンなどが使用できる。

[0140] そのほか、

[0141] [化41]



[0142] なども有用である。

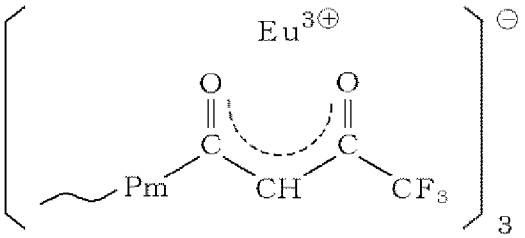
[0143] 官能基を有する含フッ素エチレン性不飽和化合物としては、前記式(1)において、配位構造単位QがOH基、COOH基、NH_2基、CN基などに置き換わった化合物があげられる。

[0144] 重合性含フッ素化合物金属錯体の製造法は、含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子と金属または金属化合物とを常法に従って反応させればよい。

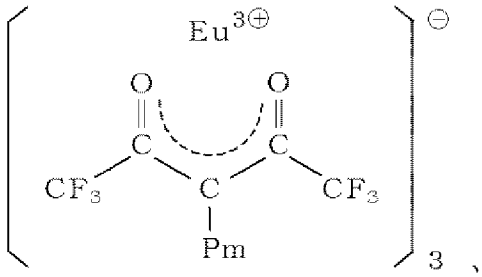
[0145] 金属化合物としては、たとえば酢酸ユーロピウム、酢酸エルビウム、酢酸ネオジウム、酢酸ニッケル、酢酸銅などが有用である。

[0146] 以下に本発明の重合性含フッ素化合物金属錯体の具体的な配位状態の代表例を示すが、これら以外に種々多様な配位状態が存在することは当業者には容易に確認できるであろう。

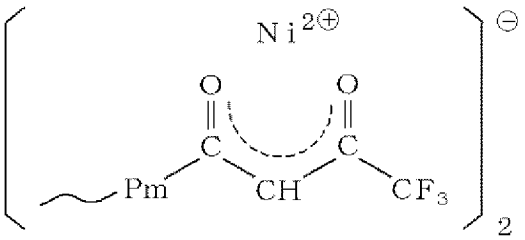
[0147] [化42]



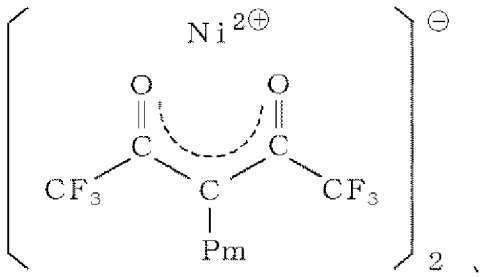
、



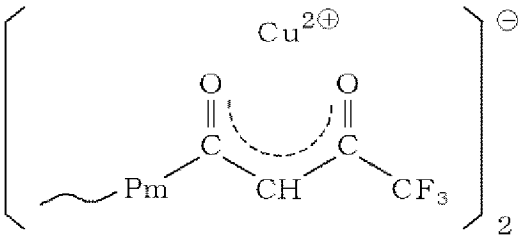
、



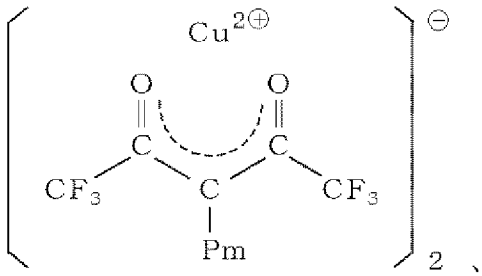
、



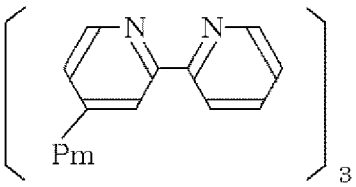
、



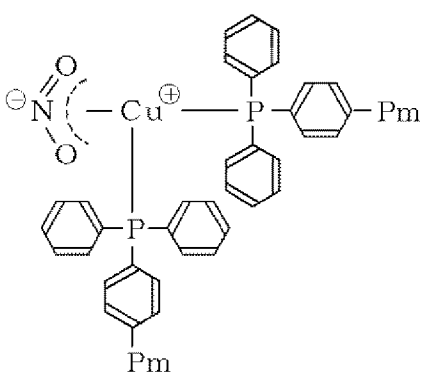
、



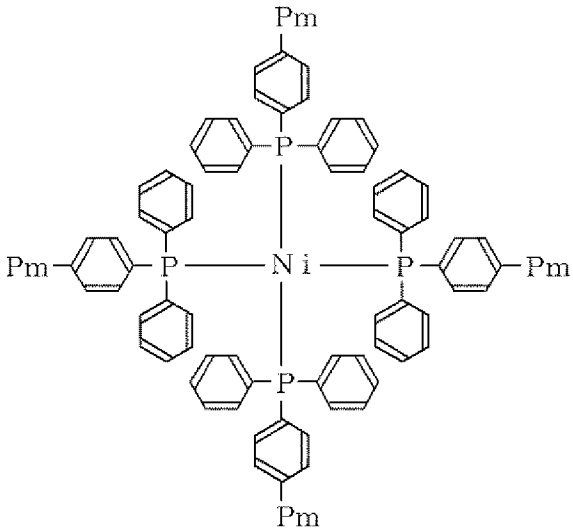
、



$Ru^{2\oplus}\ [PF_6^-]_2$ 、



、



[0148] 本発明はまた、

(a)前記重合性含フッ素化合物金属錯体、

(b)該重合性含フッ素化合物金属錯体の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子と共重合可能な重合性化合物、および

(c)重合開始剤

とからなり、重合性含フッ素化合物金属錯体(a)100質量部に対し、重合性化合物(b)が0～99900質量部および重合開始剤(c)が0～10質量部含まれてなる重合性含フッ素錯体組成物にも関する。

[0149] 重合性含フッ素化合物金属錯体の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子と共重合可能な重合性化合物(b)としては、特に限定されず、目的とする含フッ素ポリマー錯体の要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

[0150] 重合性化合物(b)として、たとえば国際公開第02／072696A1号公報に記載された単量体が例示できる。

[0151] (i)官能基を有する含フッ素エチレン性単量体

これらは、官能基含有フッ素ポリマー錯体およびその組成物の近赤外領域での透明性を維持しながら、基材への密着性や溶剤、特に汎用溶剤への溶解性を付与できる点で好ましく、そのほか架橋性などの機能を付与できる点で好ましい。

[0152] (ii)官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体

含フッ素オレフィンに代表されるこれらの単量体は、含フッ素ポリマー錯体またはその硬化物の屈折率を低く維持できる点で、またさらに低屈折率化することができる点で好ましい。また単量体を選択することでポリマー錯体の機械的特性やガラス転移点などを調整でき、特にガラス転移点を高くすることができ、好ましいものである。

[0153] (iii)フッ素を有するか有しない脂肪族環状の単量体

これらを導入すると、透明性を高くでき、また、より低屈折率化が可能となり、さらに高ガラス転移点で高硬度の含フッ素ポリマー錯体が得られる点で好ましい。

[0154] (iv)フッ素原子を含まないエチレン性単量体

屈折率を悪化(高屈折率化)させない範囲でフッ素を含まないエチレン性単量体を使用してもよい。それによって、汎用溶剤への溶解性が向上したり、添加剤、たとえば

光触媒や必要に応じて添加する硬化剤との相溶性を改善できたりするので好ましい。

[0155] 以上の重合性化合物(b)の好ましい構造や具体例としては国際公開第02／072696A1号公報に任意の構造単位Aを与える単量体として記載されたものが採用できる。

[0156] 以上の単量体に代えて、または加えて、マトリックスポリマー形成用の重合性化合物(e)を配合してもよい。

[0157] マトリックスポリマー形成用の重合性化合物(e)としては、エポキシ系モノマー、シリコーン系モノマー、ウレタン系モノマー、アクリル系モノマー、フッ素系モノマーまたはこれらの混合物があげられる。具体例については、後述するマトリックスポリマーの説明において述べる。

[0158] 重合開始剤(c)としては、パーオキサイド類、アゾ系開始剤などが利用できる。

[0159] パーオキサイド類としては、たとえばn－プロピルパーオキシジカーボネート、I－プロピルパーオキシジカーボネート、n－ブチルパーオキシジカーボネート、t－ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4－t－ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート[TCP]等のパーオキシジカーボネート類；α、α－ビス(ネオデカノイル－オキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1，1，3，3，－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1－シクロヘキシル－1－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t－ブチルパーオキシネオデカノエート、t－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t－ブチルパーオキシピバレート、1，1，3，3－テトラメチルブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、2，5－ジメチル－2，5－ビス(2－エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、t－ヘキシルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシイソブチレート、t－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t－ブチルパーオキシマレイックアシッド、t－ブチルパーオキシ－3，5，5－トリメチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシラウレート、2，5－ジメチル－2，5－ビス(m－トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキシル

モノカーボネート、t－ヘキシルパーオキシベンゾエート、2，5－ジメチル－2，5－ビス(ベンゾイル)ヘキサン、t－ブチルパーオキシアセテート、t－ブチルパーオキシ－m－トルレートとパーオキシベンゾエートの混合物、t－ブチルパーオキシベンゾエート、ジt－ブチルパーオキシイソフタレートなどのオキシパーエステル類;イソブチルパーオキサイド、3，5，5－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、m－トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、等のジアシルパーオキサイド類;1，1－ビス(t－ヘキシルパーオキシ)－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン、1，1－ビス(t－ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1，1－ビス(t－ブチルパーオキシ)－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン、1，1－ビス(t－ブチルパーオキシ)－2－メチルシクロヘキサン、1，1－ビス(t－ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2，2－ビス(t－ブチルパーオキシ)ブタン、n－ブチル－4，4－ビス(t－ブチルパーオキシ)バレレート、2，2－ビス(4，4－ジ－t－ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール類;α、α'－ビス(t－ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2，5－ジメチル－2，5ビス(t－ブチルパーオキシ)ヘキサン、t－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－t－ブチルパーオキサイド、2，5－ジメチル－2，5ビス(t－ブチルパーオキシ)ヘキサン－3などのジアルキルパーオキサイド類;P－メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1，1，3，3－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t－ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類;過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類;その他、過塩素酸類、過酸化水素水等があげられる。

[0160] またフッ素原子を有するパーオキサイド類も利用可能であり、含フッ素ジアシルパーオキサイド類、含フッ素パーオキシジカーボネート類、含フッ素パーオキシジエステル類、含フッ素ジアルキルパーオキサイド類、から選ばれる1種または2種以上が好ましい。なかでも、ペンタフルオロプロピオノイルパーオキサイド、ヘプタフルオロブチリルパーオキサイド、7H－ドデカフルオロヘプタノイルパーオキサイド等のジフルオロアシルパーオキサイド類が重合反応時の単量体との親和性、生成ポリマーの近赤外

領域での透明性の向上の観点で好ましく挙げられる。

[0161] アゾ系ラジカル重合開始剤としては、たとえば2，2’－アゾビスイソブチロニトリル、2，2’－アゾビス(2，4－ジメチルバレロニトリル)、2，2’－アゾビス(2－メチルバレロニトリル)、2，2’－アゾビス(2－シクロプロピルプロピオニトリル)、2，2’－アゾビスイソ酪酸ジメチル、2，2’－アゾビス[2－(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4，4’－アゾビス(4－シアノペンテン酸)などが、重合性含フッ素化合物金属錯体(a)および重合性化合物(b)の種類などに応じて採用される。

[0162] 本発明の組成物において各成分の配合割合は、重合性含フッ素化合物金属錯体(a)100質量部に対し、重合性化合物(b)が0～99900質量部および重合開始剤(c)が0～10質量部である。

[0163] 本発明の重合性含フッ素錯体組成物は、重合性の成分(a)および(b)を重合することによって、ポリマー性含フッ素有機金属錯体(含フッ素ポリマー錯体)とすることができる。得られる含フッ素ポリマー錯体は金属錯体構造が均一に分布したものとなり、透明性の点で極めて有利である。

[0164] 含フッ素ポリマー錯体の重量平均分子量は、2，000以上、さらには5，000以上、特に10，000以上が好ましい。重量平均分子量が小さくなりすぎると水分や酸などの外部環境からの遮断という本発明の効果が減衰する傾向にある。上限は10，000，000、さらには5，000，000、特に3，000，000であることが、外部環境からの遮断効果が良好である点から好ましい。

[0165] 含フッ素ポリマー錯体のフッ素含有率は、5質量%以上、さらには10質量%以上、特に20質量%以上であることが、中心金属の発光効率が高くなる点から好ましい。上限は重合性成分がすべてパーフルオロ化合物の場合である。

[0166] 本発明はまた、前記重合性含フッ素錯体組成物を重合反応に供して得られるポリマー性含フッ素有機金属錯体(含フッ素ポリマー錯体)からなる複合材料にも関する。

[0167] 重合方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、光ラジカル重合、光カチオン重合などの各種の方法が採用できる。

[0168] 本発明の複合材料は、含フッ素ポリマー錯体のみから構成されていてもよいし、含

フッ素ポリマー錯体をマトリックスポリマーに分散させたものであってもよい。

[0169] マトリックスポリマーは、含フッ素ポリマー錯体を保持する働きをするもので、含フッ素ポリマー錯体との親和性、加工性などを考慮して選択すればよい。

[0170] 具体的には、エポキシ系ポリマー、シリコーン系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル系ポリマー、フッ素系ポリマーまたはこれらの混合物が例示できる。

[0171] エポキシ系ポリマーとしては、たとえばエポキシ系化合物としては、特に限定されるものではないが、たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂;フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂;トリスフェノールメタントリグリシジルエーテルなどやこれらの水素添加物やハロゲン化物などの芳香族エポキシ樹脂;3, 4－エポキシシクロヘキシルメチル3, 4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4－エポキシ－2－メチルシクロヘキシルメチル－3, 4－エポキシ－2－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4－エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3, 4－エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2－(3, 4－エポキシシクロヘキシル－5, 5－スピロ－3, 4－エポキシ)シクロヘキサノン－メタ－ジオキサン、ビス(2, 3－エポキシシクロペンチル)エーテルなどの脂環族エポキシ樹脂;1, 4－ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6－ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が2～9個のアルキレン基を有するポリオキシアルキレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのポリグリシジルエーテルなどの脂肪族エポキシ樹脂;フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル－p－オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル－グリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどやこれらの水素添加物などのグリシジルエステル型エポキシ樹脂;トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN, N'－ジグリシ

ジル誘導体、p－アミノフェノールのN，N－O－トリグリシジル誘導体、m－アミノフェノールのN，N，O－トリグリシジル誘導体などやこれらの水素添加物などのグリシジルアミン型エポキシ樹脂；1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリエステル樹脂；前記各種エポキシ樹脂の構造中にウレタン結合を導入したウレタン変成エポキシ樹脂；前記各種エポキシ樹脂の構造中にポリカプロラクトン結合を導入したポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ系化合物は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。エポキシ系ポリマーをマトリックスとする場合、LEDなどの封止材料として有用である。

[0172] シリコーン系ポリマーとしては、たとえばテトラアルコキシシランのゾルゲルポリマー、トリアルコキシシランのゾルゲルポリマー、メチルトリアルコキシシランのゾルゲルポリマー、テトラアルコキシシランとトリアルコキシシランのゾルゲルポリマー、テトラアルコキシシランとメチルトリアルコキシシランのゾルゲルポリマー、メチルトリアルコキシシランとトリアルコキシシランのゾルゲルポリマー、テトラアルコキシシランとジメチルアルコキシシランのゾルゲルポリマー、水素シルセスキオキサン、メチルシルセスキオキサン、フッ素含有水素シルセスキオキサンなどがあげられる。シリコーン系ポリマーをマトリックスとする場合、半導体封止剤などの複合材料として有用である。

[0173] ウレタン系ポリマーとしては、たとえば4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、2，4－および／または2，6－トルエンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1，3－（ビスイソシアネート）メチルシクロヘキサン、イソホロンジイソシアネートおよびこれらのイソシアネート類の2量体、3量体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビューレット変性体、プレポリマーなどがあげられる。これらは単独使用でも2種以上の併用でもよい。

[0174] アクリル系ポリマーとしては、たとえばポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリn－プロピル（メタ）アクリレート、ポリn－ブチル（メタ）アクリレート、ポリイソブチル（メタ）アクリレート、ポリsec－ブチル（メタ）アクリレート、ポリt－ブチル（メタ）アクリレート、ポリイソアミル（メタ）アクリレート、ポリn－ヘキシル（メタ）アクリレート、ポリシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ポリ2－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ポリn－オクチル（メタ）アクリレート、ポリラウリル（メタ）アクリレート、ポリn－トリデシル（メタ

)アクリレート、ポリトリスチル(メタ)アクリレート、ポリセチル(メタ)アクリレート、ポリステアリル(メタ)アクリレート、ポリアリル(メタ)アクリレート、ポリビニル(メタ)アクリレート、ポリベンジル(メタ)アクリレート、ポリフェニル(メタ)アクリレート、ポリ2－ナフチル(メタ)アクリレート、ポリ2，4，6－トリクロロフェニル(メタ)アクリレート、ポリ2，4，6－トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリイソボルニル(メタ)アクリレート、ポリ2－メトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリ2－エトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリテトラヒドロフルオリル(メタ)アクリレート、ポリ2，3－ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、ポリ2－クロロエチル(メタ)アクリレート、ポリ2，2，2－トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ポリヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、ポリグリシジル(メタ)アクリレート、ポリアクリル酸3－トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、ポリ2－ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ポリ2－ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ポリt－ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどがあげられる。これらのポリ(メタ)アクリル酸エステルは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0175] フッ素系ポリマーとしては、たとえばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)などがあげられる。

[0176] 含フッ素ポリマー錯体とマトリックスポリマーとの複合形態としては、たとえば多層構造、海島構造、分散構造などの多様な形態を取り得るが、含フッ素ポリマー錯体がマトリックスポリマー中に分散した分散構造とすることが、含フッ素ポリマー錯体を均一に存在させる点で好ましい。

[0177] 含フッ素ポリマー錯体とマトリックスポリマーとの配合割合は複合材料の使用目的などにより適宜選定すればよいが、一般的にはマトリックスポリマー100質量部に対して含フッ素ポリマー錯体を0．1質量部以上、さらには0．5質量部以上、特に1質量部以上とするのが、含フッ素ポリマー錯体の発光強度、吸収強度、電気特性の点で有利である。上限は、マトリックスポリマー100質量部に対して含フッ素ポリマー錯体を1

00質量部、さらには500質量部、特に1000質量部とするのが、含フッ素ポリマー錯体の発光強度、金属濃度の点で有利である。

[0178] マトリックスポリマーとしてエポキシ系ポリマーやシリコーン系ポリマーを使用するとき、重合時の触媒として酸触媒が使用されるため、従来の非ポリマー性の錯体では配位子と金属との配位結合が切れてしまい、錯体として機能する量が減少することがあった。しかし、本発明で使用する含フッ素ポリマー錯体はそうしたエポキシ系ポリマー中の酸の錯体への浸入を安定なポリマー部分で阻止できるので、錯体としての機能が安定した複合材料が提供できる。さらに、配合量に見合った機能が発現するため、従来と同量であっても機能的には大きく向上させることができる。

[0179] 本発明の複合材料を製造する方法には特に制限はなく、たとえばつぎの方法などが採用できる。

(1)溶剤に溶解させたマトリックスポリマーまたは液状のマトリックスポリマーに含フッ素ポリマー錯体を添加混合した後、溶剤を除去する方法。

(2)マトリックスポリマーと含フッ素ポリマー錯体とを溶融混練する方法。

(3)マトリックスポリマーを与える前記重合性化合物(e)を配合した本発明の重合性含フッ素錯体組成物をラジカル重合法やアニオン重合法等の公知の重合法で重合する方法。

[0180] 上記(1)および(2)の方法において、含フッ素ポリマー錯体をマトリックスポリマーに均一に分散させるためには、含フッ素ポリマー錯体を粉体の形にしておき、添加することが好ましい。粉体としての粒径は目的、用途などにより適宜選択すればよい。通常10nm～10μmの範囲で選択する。

[0181] また製造法(1)で使用する溶剤はマトリックスポリマーに合わせて選択すればよいし、製造法(2)の溶融混練条件もマトリックスポリマーに合わせて選択すればよい。

[0182] 製造法(3)は、重合性含フッ素錯体組成物からマトリックスポリマーを含む複合材料を直接製造する方法であり、高分子量の成分同士の均一混合が不充分になる場合やマトリックスポリマーの溶剤溶解性が低い場合、溶融加工時の溶融成形性が低い場合などに特に有効である。

[0183] マトリックスポリマーを与える重合性化合物(e)としては、たとえばエポキシ系ポリマ

ーを与える重合性モノマー、シリコーン系ポリマーを与える重合性モノマー、ウレタン系ポリマーを与える重合性モノマー、アクリル系ポリマーを与える重合性モノマー、フッ素系ポリマーを与える重合性モノマーなどがあげられる。具体例としては、マトリックスポリマーの例示として記載したポリマーを与えるモノマーがあげられる。

[0184] 重合法および重合条件はそれぞれのポリマーの合成に好適な方法が採用される。

[0185] 重合性含フッ素錯体組成物中の含フッ素化合物金属錯体の濃度は、目的とする複合材料中の含有量に合わせて選択すればよい。

[0186] また本発明は、前記重合性含フッ素化合物金属錯体(含フッ素モノマー錯体)がマトリックスポリマー中に分散してなる複合材料にも関する。

[0187] かかる複合材料は、上記の含フッ素ポリマー錯体とマトリックスポリマーとからなる複合材料において、含フッ素ポリマー錯体に代えて重合性含フッ素化合物金属錯体(含フッ素モノマー錯体)を用いた場合であり、上記の説明を引用する。

[0188] 本発明の複合材料から、各種の成形品を提供できる。

[0189] かかる成形品は複合材料自体が成形品である場合であってもよいし、複合材料と他の材料を組み合わせて成形加工して得られる成形品であってもよい。

[0190] 複合材料自体が成形品である場合としては、フィルム、シート、ボード、ブロック、チューブなどの成形品が例示できる。成形法としては、キャスト法、溶融押出法、射出成形法などが適宜採用できる。

[0191] また複合材料の機能面から見れば、含フッ素ポリマー錯体の機能によって種々の機能を有する成形品として有用である。

[0192] そうした機能性の複合材料または成形品としては、たとえばつぎのものを代表例としてあげることができるが、これらのみに限定されるものではない。

[0193] (1)光学部材

発光材料、光増幅材料、LED、有機ELなどの光機能性材料、イメージングプレートなどが例示できる。

[0194] (1－1)光機能性材料

(A1)含フッ素ポリマー錯体または含フッ素モノマー錯体

金属として希土類金属、遷移金属を含む錯体であり、金属としてはユーロピウム(E

u)、テルビウム(Tb)、エルビウム(Er)などが好適である。

[0195] (B1)マトリックスポリマー

アクリル系ポリマー、フッ素系ポリマー、ポリエステル、ポリイミドなどが好適である。

[0196] 光学部材において、光増幅器や光導波路等の光通信用部品や発光体として利用する場合には、この含フッ素ポリマー(モノマー)錯体(A1)の含有量は、蛍光強度の向上の観点から0.01～20質量%の範囲で選ぶのが好ましく、さらに好ましくは0.1～15質量%、最も好ましくは0.5～10質量%である。

[0197] 含フッ素ポリマー(モノマー)錯体(A1)の含有量が少なすぎると目的とする光増幅作用、発光強度、輝尽発光強度、波長変換効果などの目的の性能が発揮されなくなる。

[0198] 一方、含フッ素ポリマー(モノマー)錯体(A1)の含有量が多すぎると、含フッ素ポリマー(モノマー)錯体(A1)とマトリックスポリマー(B1)との分散性、相溶性が悪くなるため好ましくない。

[0199] 光学材料用としては、必要に応じて種々の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、たとえばレベリング剤、粘度調整剤、光安定剤、酸化防止剤、水分吸収剤、顔料、染料、補強剤などがあげられる。

[0200] また、含フッ素ポリマー(モノマー)錯体(A1)に加えて、無機蛍光体を配合するときは、演色性を変化させることができる点で好ましい。

[0201] 無機蛍光体の具体例としては、

(1)YAG(黄色発光材料)

具体的には(YaGdl－a)(AlbGal－b)O_{12} Ce^{3+}など

(2)YOS(赤色発光材料)

具体的にはY_2O_2S:Erなど

(3)BAM:Eu(青色発光材料)

具体的には(Ba, Mg)$Al_{10}O_{17}$:Erなど

(4)SCA(青色発光材料)

具体的には(Sr、CaBaMg)$_{10}(PO_4)_6Cl_2$:Euなど

(5)GN4(緑色発光材料)

ZnS:Cu, Alなど

(6)BAM:Eu, Mn(緑色発光材料)

具体的には(Ba, Mg)$Al_{10}O_{17}$:Eu, Mnなど

の蛍光体があげられる。

(7)輝尽発光材料

具体的には、BaFBr:Eu^{2+}、BaFI:Eu^{2+}など

[0202] また、希土類金属イオンを配合してもよい。

[0203] 希土類金属イオンは通常、希土類金属イオンとイオン結合できる対アニオンとの塩の形態で混合される。希土類金属陽イオンは価数には制限はなく、通常2価または3価あるいは4価の金属カチオンの塩として用いられる。

[0204] 希土類金属塩としては、前記例示の希土類元素の塩化物、臭化物、ヨウ化物などのハロゲン化物;硝酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩などの塩などが挙げられる。また、有機酸の塩、有機スルホン酸の塩など、希土類金属の有機塩であってもよい。また、複硝酸塩、複硫酸塩、キレート化物も使用可能である。

[0205] 具体的な希土類金属塩としては、塩化プラセオジウム、臭化プラセオジウム、ヨウ化プラセオジウム、硝酸プラセオジウム、過塩素酸プラセオジウム、臭素酸プラセオジウム、酢酸プラセオジウム、硫酸プラセオジウム、リン酸プラセオジウム等のプラセオジウム塩;塩化ネオジウム、臭化ネオジウム、ヨウ化ネオジウム、硝酸ネオジウム、過塩素酸ネオジウム、臭素酸ネオジウム、酢酸ネオジウム、硫酸ネオジウム、リン酸ネオジウム等のネオジウム塩;塩化ユーロピウム、臭化ユーロピウム、ヨウ化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、過塩素酸ユーロピウム、臭素酸ユーロピウム、酢酸ユーロピウム、硫酸ユーロピウム、リン酸ユーロピウム等のユーロピウム塩;塩化エルビウム、臭化エルビウム、ヨウ化エルビウム、硝酸エルビウム、過塩素酸エルビウム、臭素酸エルビウム、酢酸エルビウム、硫酸エルビウム、リン酸エルビウム等のエルビウム塩;塩化テルビウム、臭化テルビウム、ヨウ化テルビウム、硝酸テルビウム、過塩素酸テルビウム、臭素酸テルビウム、酢酸テルビウム、硫酸テルビウム、リン酸テルビウム等のテルビウム塩;塩化サマリウム、臭化サマリウム、ヨウ化サマリウム、硝酸サマリウム、過塩素酸サマリウム、臭素酸サマリウム、酢酸サマリウム、硫酸サマリウム、リン酸サマリウム等のサ

マリウム塩などをあげることができる。

[0206] 成形品としては光機能性光学材料をコア部に使用した光学素子、すなわち光増幅素子および発光素子が提供できる。

[0207] 光増幅素子とはコア部とクラッド部を有する光導波路デバイスの一種で、基板上に形成された光導波路のコア部中を光信号が通過中に信号強度が増幅される素子のことを一般的にいう。この光増幅素子ではコア部を光増幅作用をもつ材料で形成する必要がある。

[0208] 本発明によれば、光増幅素子はそのコア部(光増幅作用を有する光導波路の部分)を本発明の複合材料で構築したものである。

[0209] これらの本発明の複合材料を光増幅素子のコア部として使用するには適切なクラッド材が必要となる。クラッド部用材料としてはコア部の材料よりも屈折率の低いものを使用する必要があるが、本発明の光学部材をコア部として使用する場合、クラッド部用材料は特に制限はなく、既存の有機材料が用いられる。もちろん、前記の含フッ素ポリマー(モノマー)錯体にマトリックスポリマーを使用してもかまわない。

[0210] なお発光素子とは、たとえばEL素子、ポリマー発光ダイオード、発光ダイオード、光ファイバーレーザー、レーザー素子、光ファイバー、液晶バックライト、光検知器、波長変換フィルター等であり、大型ディスプレイ、照明、液晶、光ディスク、レーザープリンター、医療用レーザー、レーザー加工、印刷、コピー機器などに応用される。

[0211] コア部とクラッド部とから構成される発光素子の場合、光増幅型素子と同様に、コア部に本発明の複合材料を使用し、クラッド部には既存の有機材料、たとえば前記のようにマトリックスポリマーをそのまま使用することができる。

[0212] また、本発明における光増幅素子および発光素子は、他の光素子と集積化することでより多機能な光回路を構築することができる。他の光素子としては、光スイッチ、光フィルタ、光分岐素子など任意のものをあげることができる。特に、本発明における光増幅素子と、該光増幅素子のコア部の出力端に接続され該コア部と同じ材料で構成されたN分岐導波路(Nは2以上の整数)を含む光分岐素子とを同一基板に一体に具える光回路は、光損失の少ない分岐素子となり得るので好ましい。

[0213] 本発明における光増幅素子および発光素子は、本発明の複合材料をコア部として

使用する以外は、従来公知の製法で作製できる。

[0214] また本発明の重合性含フッ素錯体組成物を用いて、成形することで、より精度良く、効率的に回路形成が可能となる。

[0215] (1－2)封止材料

光機能性を備えた封止材料および、それらからなる光デバイスとしても使用できる。

[0216] 本発明の複合材料で封止された光デバイスは、封止部分がマトリックスポリマー、特に含フッ素ポリマーに由来する優れた防湿性、耐湿性をもつため、極めて優れた防湿、耐湿信頼性を有している。また、本発明の材料は紫外から近赤外の広範囲にわたって透明性に優れており、光学用途での封止部材に特に有用である。さらに光機能性を併せもつため、通常の封止機能だけではなく、例えば、波長変換機能や光増幅機能、輝尽発光機能といった付加価値を加えることができる。

[0217] 本発明における封止部材の使用形態としては、たとえば発光ダイオード(LED)、EL素子、非線形光学素子、フォトリフラクティブ素子、フォトニクス結晶などの発光素子や受光素子や波長変換素子、光分岐挿入素子、光クロスコネクト素子、モジュレーターなどの光機能素子のパッケージ(封入)、表面実装などが例示できる。また、深紫外線顕微鏡のレンズなどの光学部材用封止材(または充填材)などもあげられる。封止された光素子は種々の場所に使用されるが、非限定的な例示としては、ハイマウントストップランプやメーターパネル、携帯電話のバックライト、各種電気製品のリモートコントロール装置の光源などの発光素子;カメラのオートフォーカス、CD／DVD用光ピックアップ用受光素子などがあげられる。

[0218] (1－3)その他の光学部材

たとえば照明器具のカバー材、液晶ディスプレイのバックライト、透明意匠ケース、表示板、自動車用部品、波長変換フィルターなどに例示されるシート状発光体、ファイバレーザー、感光性インク、センサーなどとしても有用である。

実施例

[0219] ここで本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。

[0220] まず、本発明で使用する各種の物性およびパラメーターの測定法について、まとめ

て述べる。

[0221] (1)NMR

BRUKER社製のNMR測定装置を用いて測定する。

^{1}H－NMR測定条件:300MHz(テトラメチルシラン＝0ppm)

^{19}F－NMR測定条件:282MHz(トリクロロフルオロメタン:0ppm)

[0222] (2)IR分析

Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光光度計1760Xで室温にて測定する。

[0223] (3)重量平均分子量

含フッ素ポリマー錯体の重量平均分子量はGPC分析によって行う。

[0224] 含フッ素ポリマー錯体1gを100mlのビーカーに入れ、1N－塩酸50mlを注ぎ、25℃で10時間攪拌して配位結合を切る。生成したポリマーをアセトンに溶解させた後ヘキサンで再沈殿して試料を調製する。

[0225] 得られた試料をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、東ソー(株)製のGPC HLC－8020を用い、Shodex社製のカラム(GPC KF－801を1本、GPC KF－802を1本、GPC KF－806Mを2本直列に接続)を使用し、溶媒としてテトラハイドロフラン(THF)を流速1ml／分で流して測定したデータより、重量平均分子量を算出する。

[0226] (4)熱分解温度

熱重量計((株)島津製作所のTGA－50)を用い、窒素雰囲気の条件で昇温速度10℃／minの条件で測定し、1%質量減の温度で評価する。

[0227] (5)フッ素含有率

酸素フラスコ燃焼法により試料10mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20mlに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法(フッ素イオンメーター、オリオン社製 901型)で測定することにより求める(質量%)。

[0228] (6)発光強度の測定

蛍光分光光度計(HITACHI社製のFluorescence Spectrophotometer F－4010)を用い、各サンプルの発光スペクトルを測定し、特定波長のピーク面積を比較し相対発光強度を測定する。

[0229] (7)金属含有量の測定

電気炉を用いて、600℃で含フッ素ポリマー(モノマー)錯体を灰化し、灰化後の金属酸化物の量から、含フッ素ポリマー(モノマー)錯体中の金属含有量(質量%)を求める。この金属含有量の値を用いて、含フッ素ポリマー(モノマー)錯体の配合量に応じた複合材料中の金属含有量が算出される。

[0230] (8)複合材料の外観

目視で行う。

[0231] (9)複合材料中の錯体の分散性

目視で行う。基準は、○は均一分散状態、×は白濁状態である。

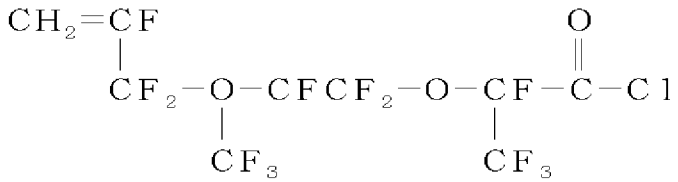
[0232] 実施例1

(1－1)COCl基を有する含フッ素アリルエーテルモノマーの合成:

撹拌装置および温度計を備えた1Lのガラス製四つ口フラスコに、9H, 9H－パーフルオロ－2, 5－ジメチル－3, 6－ジオキサ－8－ノネノイック酸422g(1. 0mol)とジメチルホルムアミド7. 4g(1. 0mol)の混合液を反応器に入れ、撹拌しながら80℃で$SOCl_2$ 143g(1. 2mol)を滴下した。その後、反応液を100℃に昇温し6時間撹拌した。蒸留器を反応器に装着し、減圧下で反応液から$SOCl_2$を留去し、その後減圧度を上げ、9H, 9H－パーフルオロ－2, 5－ジメチル－3, 6－ジオキサ－8－ノネノイック酸クロリドの粗生成物を取り出した。

[0233] この液状の粗生成物を濃硫酸で洗浄し、60mmHgで減圧蒸留し、沸点50℃で次に示す9H, 9H－パーフルオロ－2, 5－ジメチル－3, 6－ジオキサ－8－ノネノイック酸クロリド:

[0234] [化43]



[0235] 441g(0. 91mol)を得た(収率91%)。

[0236] (1－2)ヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテルモノマー

配位子の合成:

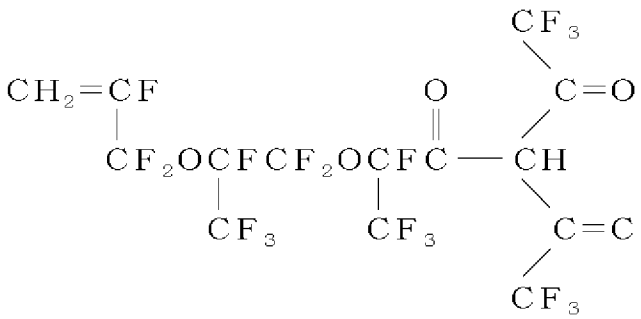
撹拌装置および温度計を備えた50mlのガラス製四つ口フラスコに、ソディウムハイドライド0．9g(21mmol)を入れ十分に窒素置換した後、ジメチルホルムアミド20mlを入れ、懸濁した。その後、反応器を氷浴により5℃に冷却した。冷却後、ヘキサフルオロアセチルアセトン4．5g(21mmol)を滴下した。

[0237] 撹拌装置および温度計を備えた100mlのガラス製四つ口フラスコに、上記(1－1)で得たCOCl基を有する含フッ素アリルエーテルモノマー4．4g(10mmol)をジメチルホルムアミド30mlに溶解させ、十分に窒素置換した後、氷浴により5℃に冷却した。その後、カニュレーションにより、前記で調製したヘキサフルオロアセチルアセトンのジメチルホルムアミド溶液を滴下し、5時間撹拌した。

[0238] この粗生成物を減圧蒸留し、反応生成物を4．3g(収率70%)得た。

[0239] この反応生成物を^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、式(a－1):

[0240] [化44]



[0241] で示されるヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する前記含フッ素アリルエーテル化合物であることを確認した。

[0242] (1－3)ヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテルモノマーを配位子とする重合性含フッ素化合物金属錯体の合成:

撹拌装置および温度計を備えた100mlのガラス製四つ口フラスコに、上記(1－2)で得たヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテルモノマー配位子(a－1)8．0g(13mmol)を純水20mlに懸濁させ、撹拌しながら、酢酸ユーロピウム1．7g(4．2mmol)を水40mlに溶解させたものを滴下した。

[0243] 5時間撹拌後、30分間静置し、上澄みの水溶液をデカンテーションして除き、粘調な液体を得た。その後室温で100mmHgで減圧乾燥し、粘調な液体を1．8g得た。

[0244] この粘調な液体がヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する9H，9H－パーフルオロ－2，5－ジメチル－3，6－ジオキサ－8－ノネノイック酸とユーロピウム(Eu)との重合性含フッ素化合物金属錯体(A－1)であることをIR分析によって確認した。

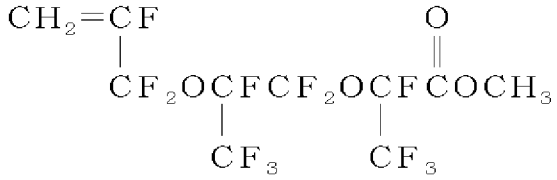
[0245] またフッ素含有率は59質量%であり、金属含有量は7．7質量%であった。

[0246] 実施例2

(2－1)ジケトン基を有する含フッ素アリルエーテルモノマー配位子の合成:

撹拌装置および温度計を備えた200mlのガラス製フラスコに、

[0247] [化45]

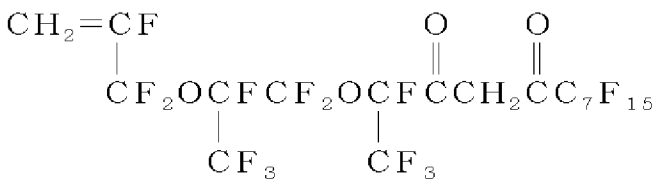


[0248] 20g(33mmol)、ジエチルエーテル250ml、ナトリウムメトキシド(8．1g、0．15mol)を入れ、十分に窒素置換を行った後、窒素気流下、0℃でジエチルエーテル100mlに溶解させた$C_7F_{15}COCH_3$(62g、0．15mol)を滴下した。

[0249] 2時間撹拌後、1N－HCl 100mlを入れ、激しく撹拌した。ついで反応器に蒸留器を装着し、減圧蒸留したところ無色透明な液体16gが生成した。

[0250] この反応生成物を^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、式(a－2):

[0251] [化46]



[0252] で示される前記ジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子であることを確認した。

[0253] (2－2)ジケトン基を有する含フッ素アリルエーテルモノマーを配位子とする重合性含

フッ素化合物金属錯体の合成:

撹拌装置および温度計を備えた300mlのガラス製四つ口フラスコに、上記(2－1)で得たジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－2)20gを純水50mlに懸濁し、撹拌しながら、室温で、酢酸ユーロピウム19g(50mmol)を水100mlに溶解させたものを滴下した。

[0254] 7時間撹拌後、30分静置し、粘調な液体を得た。上澄みの水溶液をデカンテーションして除き、室温で12時間真空乾燥し、反応生成物15gを得た。

[0255] この反応生成物がジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－2)とユーロピウム(Eu)との重合性含フッ素化合物金属錯体(A－2)であることをIR分析によって確認した。

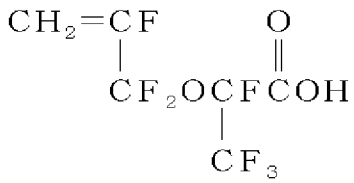
[0256] またフッ素含有率は59質量%であり、金属含有量は9．0質量%であった。

[0257] 実施例3

(3－1)COCl基を有する含フッ素アリルエーテルモノマーの合成:

撹拌装置および温度計を備えた1Lのガラス製四つ口フラスコに、

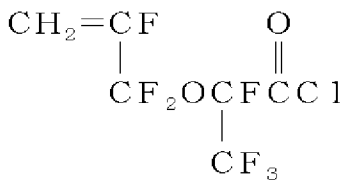
[0258] [化47]



[0259] 256g(1．0mol)とジメチルホルムアミド7．4g(1．0mol)の混合液を反応器に入れ、撹拌しながら80℃で$SOCl_2$ 143g(1．2mol)を滴下した。その後、反応液を100℃に昇温し6時間撹拌した。蒸留器を反応器に装着し、減圧下で反応液から$SOCl_2$を留去し、その後減圧度を上げ、粗生成物を取り出した。

[0260] この液を濃硫酸で洗浄し、式:

[0261] [化48]



[0262] で示されるCOCl基を有する含フッ素アリルエーテル200gを得た。

[0263] (3－2)ヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子の合成:

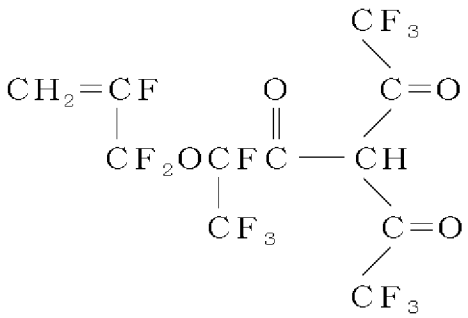
撹拌装置および温度計を備えた500mlのガラス製四つ口フラスコに、ソディウムハイドライド9g(210mmol)を入れ十分に窒素置換した後、ジメチルホルムアミド200mlを入れ、懸濁した。その後、反応器を氷浴により5℃に冷却した。冷却後、ヘキサフルオロアセチルアセトン45g(210mmol)を滴下した。

[0264] 撹拌装置および温度計を備えた1Lのガラス製四つ口フラスコに、上記(3－1)で得たCOCl基を有する含フッ素アリルエーテルモノマー18g(70mmol)を入れ、十分に窒素置換した後にジメチルホルムアミド300mlに溶解させ、氷浴により5℃に冷却した。その後、カニュレーションにより、前記で調製したヘキサフルオロアセチルアセトンのジメチルホルムアミド溶液を滴下し、5時間撹拌した。

[0265] 蒸留器を反応器に装着し、減圧下で反応液からジメチルホルムアミドを留去し、その後減圧度を上げ、生成物を20g取り出した。

[0266] この反応生成物を^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、式(a－3):

[0267] [化49]



[0268] で示されるヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する前記含フッ素アリルエーテル配位子であることを確認した。

[0269] (3－3)ヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテルモノマーを配位子とする重合性含フッ素化合物金属錯体の合成:

撹拌装置および温度計を備えた100mlのガラス製四つ口フラスコに、上記(3－2)

で得たヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－3)2．0gを純水20mlに懸濁させ、撹拌しながら、酢酸ユーロピウム1．7gを水40mlに溶解させたものを滴下した。

[0270] 5時間撹拌後、30分間静置し、上澄みの水溶液をデカンテーションして除き、粘調な液体を得た。その後、室温で12時間真空乾燥し、反応生成物1．3gを得た。

[0271] この反応生成物がヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－3)とユーロピウム(Eu)との重合性含フッ素化合物金属錯体(A－3)であることをIR分析によって確認した。

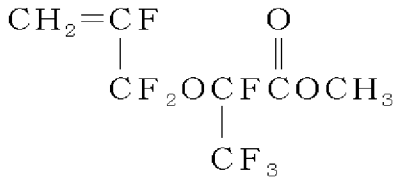
[0272] またフッ素含有率は55質量%であり、金属含有量は10質量%であった。

[0273] 実施例4

(4－1)ジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子の合成:

撹拌装置および温度計を備えた200mlのガラス製フラスコに、

[0274] [化50]

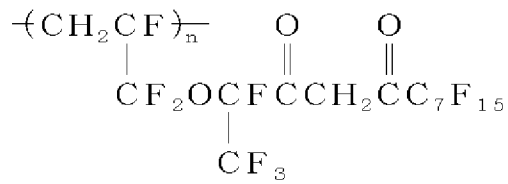


[0275] 5．0g(19mmol)、ジエチルエーテル25ml、ナトリウムメトキシド1．0g(19mmol)を入れ、十分に窒素置換を行った後、窒素気流下、0℃でジエチルエーテル100mlに溶解させた$C_7F_{15}COCH_3$(7．8g、19mmol)を滴下した。

[0276] 2時間撹拌後、1N－HCl 100mlを入れ、激しく撹拌した。その後反応器に蒸留器を装着し、ジエチルエーテル溶液を留去したところ、生成物6．5gを得た。

[0277] この反応生成物を^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、式(a－4):

[0278] [化51]



[0279] で示される前記ジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子であることを確認した。

[0280] (4－2)ジケトン基を有する含フッ素アリルエーテルモノマーを配位子とする重合性含フッ素化合物金属錯体の合成:

撹拌装置および温度計を備えた300mlのガラス製四つ口フラスコに、上記(4－1)で得られたジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－4)2．0gを純水10mlに溶解し、撹拌しながら、室温で、酢酸ユーロピウム1．9g(5mmol)を水100mlに溶解させたものを滴下した。

[0281] 7時間撹拌後、30分間静置し、上澄みの水溶液をデカンテーションして除き、粘調な液体を得た。その後、室温で12時間真空乾燥し、反応生成物1．5gを得た。

[0282] この反応生成物がジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－4)とユーロピウム(Eu)との重合性含フッ素化合物金属錯体(A－4)であることをIR分析によって確認した。

[0283] またフッ素含有率は54質量%であり、金属含有量は13質量%であった。

[0284] 比較例1(EuHFA錯体の合成)

1Lのガラス製フラスコに、酢酸ユーロピウム4水和物の100g(250mmol)、ヘキサフルオロアセチルアセトン(HFA)の150g(1mol)および純水500mlを投入し、25℃で3日間撹拌した。

[0285] ついで、析出した固形物をろ過により取り出し、固形物を水洗後、水－メタノール混合溶媒で再結晶したところ、白色の固体が得られた(収率60%)。

[0286] この結晶をIR、^{1}H－NMRおよび^{19}F－NMR分析し、目的の錯体、Eu(CF$_3$COCHCOCF$_3$)であることを確認した。

[0287] また、得られた白色結晶はTg－DTA測定により2水和物であることが推測された。

[0288] 実施例5

(5－1)重合性含フッ素錯体組成物の調製:

撹拌装置および温度計を備えた100mlのガラス製四つ口フラスコに、実施例1の(1－3)で得たヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する9H，9H－パーフルオロ－2，5－ジメチル－3，6－ジオキサ－8－ノネノイック酸とユーロピウム(Eu)との重合

性含フッ素化合物金属錯体(A－1)20gにDHP:

[0289] [化52]

[0290] の8．0質量%パーフルオロヘキサン溶液5．3gを加えて重合性含フッ素錯体組成物を調製した。

[0291] (5－2)含フッ素ポリマー錯体の合成:

上記(5－1)で調製した重合性含フッ素錯体組成物を反応器に入れ、十分に窒素置換を行った後、窒素気流下、20℃で7時間撹拌を行ったところ、粘稠で透明なポリマーが生成した。

[0292] 得られた固体をアセトンに溶解させたものをヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明なポリマー7．3gを得た。

[0293] このポリマーを^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、前記重合性含フッ素化合物金属錯体(A－1)の構造単位のみからなる含フッ素ポリマー錯体であった。

[0294] この含フッ素ポリマー錯体の重量平均分子量は25000であり、熱分解温度は270℃であり、フッ素含有率は18質量%であり、金属含有量は7．7質量%であった。さらに外観は透明であった。

[0295] 硬化後、蛍光光度計(励起光:465nm、観測波長:615nm)を用いて発光強度を測定し、硬化した複合材料の発光強度を1とした。

[0296] その後、再び電気炉を用い120℃で15時間後、40時間後および110時間加熱した後の発光強度を同様に測定した。加熱後の複合材料の発光強度を指数として表1に示す。

[0297] 実施例6

(6－1)重合性含フッ素錯体組成物の調製:

撹拌装置および温度計を備えた100mlのガラス製四つ口フラスコに、実施例2の(2－2)で得たジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－2)とユーロピウム(Eu)との重合性含フッ素化合物金属錯体(A－2)20gにDHPの8．0質量%パーフルオロヘキサン溶液5．3gを加えて重合性含フッ素錯体組成物を調製した。

[0298] (6－2)含フッ素ポリマー錯体の合成:

上記(6－1)で調製した重合性含フッ素錯体組成物を反応器に入れ、十分に窒素置換を行った後、窒素気流下、20℃で7時間撹拌を行ったところ、粘稠で透明なポリマーが生成した。

[0299] 得られた固体をアセトンに溶解させたものをヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明なポリマー7．3gを得た。

[0300] このポリマーを^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、前記重合性含フッ素化合物金属錯体(A－2)の構造単位のみからなる含フッ素ポリマー錯体であった。

[0301] この含フッ素ポリマー錯体について、実施例5と同様にしてフッ素含有率、熱分解温度、金属含有量、外観および発光強度を調べた。結果を表1に示す。

[0302] 実施例7

(7－1)重合性含フッ素錯体組成物の調製:

撹拌装置および温度計を備えた100mlのガラス製四つ口フラスコに、実施例3の(3－3)で得たヘキサフルオロアセチルアセトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－3)とユーロピウム(Eu)との重合性含フッ素化合物金属錯体(A－3)20gにDHPの8．0質量%パーフルオロヘキサン溶液5．3gを加えて重合性含フッ素錯体組成物を調製した。

[0303] (7－2)含フッ素ポリマー錯体の合成:

上記(7－1)で調製した重合性含フッ素錯体組成物を反応器に入れ、十分に窒素置換を行った後、窒素気流下、20℃で7時間撹拌を行ったところ、粘稠で透明なポリマーが生成した。

[0304] 得られた固体をアセトンに溶解させたものをヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明なポリマー7．3gを得た。

[0305] このポリマーを^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、前記重合性含フッ素化合物金属錯体(A－3)の構造単位のみからなる含フッ素ポリマー錯体であった。

[0306] この含フッ素ポリマー錯体について、実施例5と同様にしてフッ素含有率、熱分解

温度、金属含有量、外観および発光強度を調べた。結果を表1に示す。

[0307] 実施例8

(8－1)重合性含フッ素錯体組成物の調製:

撹拌装置および温度計を備えた100mlのガラス製四つ口フラスコに、実施例4の(4－2)で得たジケトン基を有する含フッ素アリルエーテル配位子(a－4)とユーロピウム(Eu)との重合性含フッ素化合物金属錯体(A－4)20gにDHPの8．0質量%パーフルオロヘキサン溶液5．3gを加えて重合性含フッ素錯体組成物を調製した。

[0308] (8－2)含フッ素ポリマー錯体の合成:

上記(8－1)で調製した重合性含フッ素錯体組成物を反応器に入れ、十分に窒素置換を行った後、窒素気流下、20℃で7時間撹拌を行ったところ、粘稠で透明なポリマーが生成した。

[0309] 得られた固体をアセトンに溶解させたものをヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明なポリマー7．3gを得た。

[0310] このポリマーを^{19}F－NMR、^{1}H－NMR分析、IR分析により分析したところ、前記重合性含フッ素化合物金属錯体(A－4)の構造単位のみからなる含フッ素ポリマー錯体であった。

[0311] この含フッ素ポリマー錯体について、実施例5と同様にしてフッ素含有率、熱分解温度、金属含有量、外観および発光強度を調べた。結果を表1に示す。

[0312] [表1]

表 1

実施例	フッ素含有率(質量%)	金属含有量(質量%)	熱分解温度(℃)	外観	発光強度		
					15時間後	40時間後	110時間後
5	18	7．7	270	透明	1	1	1
6	20．5	5．9	250	透明	1	1	1
7	17．7	10．9	300	透明	1	1	1
8	19．9	7．2	280	透明	1	1	1

[0313] 実施例9

MMA0．3gに、実施例1の(1－3)で得た重合性含フッ素化合物金属錯体(A－1)の粘調な液体10mgを溶解させ、活性エネルギー線硬化開始剤として、2－ヒドロキシ－2－メチルプロピオフェノンを3mg溶解させシャーレにキャストした。

[0314] キャスト後、高圧水銀灯を用いて、室温にて1500mJ／cm^2の強度で紫外線を照射し、PMMAの自立膜(厚さ100μm)を得、本発明の複合材料を得た。

[0315] この複合材料の熱分解温度は270℃であり、金属含有量は0．25質量％であった。さらに外観は透明であり、錯体粒子の分散性は○であった。

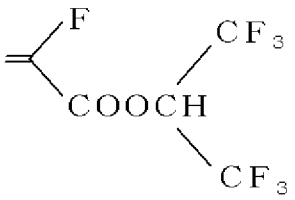
[0316] 硬化後、蛍光光度計(励起光:465nm、観測波長:615nm)を用いて発光強度を測定し、硬化した複合材料の発光強度を1とした。

[0317] その後、再び電気炉を用い120℃で15時間後、40時間後および110時間加熱した後の発光強度を同様に測定した。加熱後の複合材料の発光強度を指数として表2に示す。

[0318] 実施例10

下記構造式で示される含フッ素アクリルポリマー0．3g

[0319] [化53]



[0320] に、実施例1の(1－3)で得た重合性含フッ素化合物金属錯体(A－1)の粘調な液体10mgを溶解させ、活性エネルギー線硬化開始剤として、2－ヒドロキシ－2－メチルプロピオフェノンを3mg溶解させシャーレにキャストした。

[0321] キャスト後、高圧水銀灯を用いて、室温にて1500mJ／cm^2の強度で紫外線を照射し、含フッ素アクリルポリマーの自立膜(厚さ100μm)を得、本発明の複合材料を得た。

[0322] 得られた複合材料について、実施例9と同様にして熱分解温度、金属含有量、外観、分散性および発光強度を調べた。結果を表2に示す。

[0323] 実施例11

実施例9において、重合性含フッ素化合物金属錯体(A－1)に代えて実施例5の(5－2)で得た含フッ素ポリマー錯体を用いたほかは実施例9と同様にして加熱硬化させて複合材料を得た。

[0324] 得られた複合材料について、実施例9と同様にして熱分解温度、金属含有量、外観、分散性および発光強度を調べた。結果を表2に示す。

[0325] 実施例12

実施例10において、重合性含フッ素化合物金属錯体(A－1)に代えて実施例5の(5－2)で得た含フッ素ポリマー錯体を用いたほかは実施例10と同様にして加熱硬化させて複合材料を得た。

[0326] 得られた複合材料について、実施例9と同様にして熱分解温度、金属含有量、外観、分散性および発光強度を調べた。結果を表2に示す。

[0327] [表2]

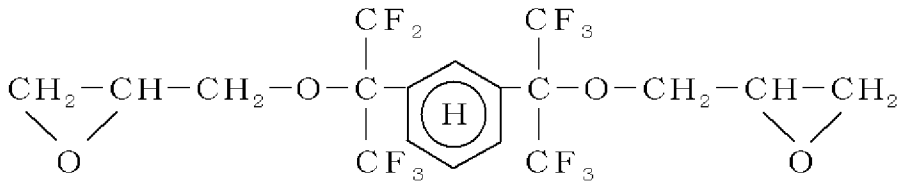
表 2

実施例	金属含有量(質量%)	熱分解温度(℃)	外観	分散性	発光強度		
					15時間後	40時間後	110時間後
9	0.25	270	透明	○	1	1	1
10	0.25	290	透明	○	1	1	1
11	0.25	270	白濁	○	1	1	1
12	0.25	290	白濁	○	1	1	1

[0328] 比較例2

水添ビスフェノール型エポキシ(フッ素含有率22質量%):

[0329] [化54]



[0330] 6.5gとヘキサハイドロ－4－メチルフタル酸無水物3.5gを混合し、これに比較例1で得たユーロピウム錯体10mgを分散させた。

[0331] この混合液をシャーレにキャストし、電気炉を用いて120℃で9時間加熱して硬化させ、比較用の複合材料を得た。

[0332] この複合材料の熱分解温度は270℃であり、金属含有量は1．9×10^{-2}質量%であった。さらに外観は透明であり、錯体粒子の分散性は良好であった。

[0333] 硬化後、蛍光光度計(励起光:350nm、観測波長:615nm)を用いて発光強度を測定し、硬化した複合材料の発光強度を1とした。

[0334] その後、再び電気炉を用い120℃で15時間後、40時間後および110時間加熱した後の発光強度を同様に測定した。加熱後の複合材料の発光強度を指数としたとき、15時間後で0、40時間後で0であり、110時間後では0にまで減衰していた。

産業上の利用可能性

[0335] 本発明によれば、たとえば高発光強度を維持できる材料を与え得る含フッ素系の重合性含フッ素金属錯体を提供することができる。

[0336] その他の効果については、本明細書中の説明において具体的に記載する。

請求の範囲

[1] 少なくとも1個の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子が金属に配位してなる重合性含フッ素化合物金属錯体。

[2] 前記含フッ素化合物錯体が、式(I):

$$[Pm-Q]_n M[R-Q]_m \qquad (I)$$

(式中、Pm－Qは含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子;R－Qは含フッ素エチレン性不飽和基を有さない有機化合物配位子;Mは配位金属;nは正の整数;mは0または正の整数;n＋mは配位数)で示される請求の範囲第1項記載の重合性含フッ素化合物金属錯体。

[3] 前記含フッ素エチレン性不飽和化合物が、式(1):

[化1]

$$\begin{array}{l} CX^1X^2=CX^3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad (CX^4X^5)_a-(O)_b-(C=O)_c-(R)_d-Q \end{array} \qquad (1)$$

(式中、X^1およびX^2は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF;X^3はH、F、CH_3またはCF_3;X^4およびX^5は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF;Rはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～100の2価の炭化水素基またはフッ素原子で置換されていてもよくかつエーテル結合を有する炭素数2～100の2価の炭化水素基;Qは前記金属に配位し得る配位構造単位;a、b、cおよびdは同じかまたは異なり、いずれも0または1)で表され、かつ必ずフッ素原子を含む含フッ素化合物である請求の範囲第1項または第2項記載の重合性含フッ素化合物金属錯体。

[4] 前記金属が、周期律表の2～13族および希土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の重合性含フッ素化合物金属錯体。

[5] (a)請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の重合性含フッ素化合物金属錯体、

(b)該重合性含フッ素化合物金属錯体の含フッ素エチレン性不飽和化合物配位子と共重合可能な重合性化合物、および

(c)重合開始剤

とからなり、重合性含フッ素化合物金属錯体(a)100質量部に対し、重合性化合物(b)が0～99900質量部および重合開始剤(c)が0～10質量部含まれてなる重合性含フッ素錯体組成物。

[6] 前記重合性化合物(b)に代えてまたは加えて、マトリックスポリマー形成用の重合性化合物(e)を含む請求の範囲第5項記載の重合性含フッ素錯体組成物。

[7] 前記マトリックスポリマー形成用の重合性化合物(e)が、エポキシ系モノマー、シリコーン系モノマー、ウレタン系モノマー、アクリル系モノマー、フッ素系モノマーまたはこれらの混合物である請求の範囲第6項記載の重合性含フッ素錯体組成物。

[8] 請求の範囲第5項～第7項のいずれかに記載の重合性含フッ素錯体組成物を重合反応に供して得られるポリマー性含フッ素有機金属錯体からなる複合材料。

[9] 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の重合性含フッ素化合物金属錯体がマトリックスポリマー中に分散してなる複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/312601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F30/04(2006.01)i, *C07C49/255*(2006.01)i, *C09K11/06*(2006.01)i, *C07F5/00*(2006.01)n, *H01L51/50*(2006.01)n

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)
C08F30/04, C07C49/255, C09K11/06, C07F5/00, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-226313 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 August, 2001 (21.08.01), (Family: none)	1-9
A	WO 03/001616 A2 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 03 January, 2003 (03.01.03), & JP 2003-73666 A & JP 2003-77675 A & JP 2003-113246 A & JP 2003-119179 A & JP 2003-147021 A & JP 2003-171391 A & JP 2003-206320 A & EP 1407501 A2 & KR 2004014568 A & AU 2002345362 A1 & TW 584661 A & US 2004247934 A1 & CN 1554128 A	1-9

☒ 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 application or patent 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 25 July, 2006 (25.07.06)	Date of mailing of the international search report 01 August, 2006 (01.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/312601

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-12617 A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１２６０１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F30/04(2006.01)i, C07C49/255(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n, H01L51/50(2006.01)n

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.　C08F30/04, C07C49/255, C09K11/06, C07F5/00, H01L51/50

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

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）

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
A	JP 2001-226313 A (旭硝子株式会社) 2001.08.21 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 03/001616 A2 (昭和電工株式会社) 2003.01.03 & JP 2003-73666 A & JP 2003-77675 A & JP 2003-113246 A & JP 2003-119179 A & JP 2003-147021 A & JP 2003-171391 A & JP 2003-206320 A & EP 1407501 A2 & KR 2004014568 A & AU 2002345362 A1 & TW 584661 A & US 2004247934 A1 & CN 1554128 A	1-9
A	JP 8-12617 A (和光純薬工業株式会社) 1996.01.16 (ファミリーな	1-9

☑ 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の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
２５．０７．２００６	０１．０８．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　８４１６
中島　庸子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　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
	し）	