

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



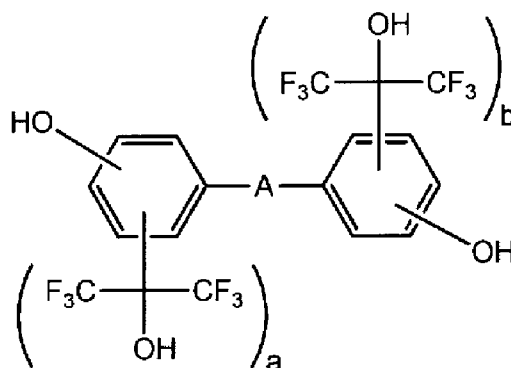
(10) 国際公開番号
WO 2012/165435 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/193 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C07C 39/367 (2006.01) *C08L 67/03* (2006.01)
C07C 43/295 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063781
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 29 日(29.05.2012)
- (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 2011-121030 2011 年 5 月 30 日(30.05.2011) JP
特願 2012-118432 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セン
トラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COM-
PANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市
大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中辻 惇也
(NAKATSUJI, Junya), 松浦 誠(MATSUURA,
Makoto), 山中 一広(YAMANAKA, Kazuhiro).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi
et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号
掖済会ビル S H I G A 内外特許事務所内
Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING POLYMERIZABLE MONOMER AND POLYMER COMPOUND USING SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素重合性単量体およびそれを用いた高分子化合物



(1)

(57) Abstract: By means of the present invention, a fluorine-containing polymerizable monomer represented by general formula (1) and a polymer compound that uses the same are obtained. In formula (1), A is a single bond, oxygen atom, sulfur atom, SO₂, CH₂, CO, C(CH₃)₂, C(CH₃)(CH₂CH₃), C(CF₃)₂, C(CH₃)₃(C₆H₆), CH₂-C₆H₄-CH₂, or phenyl, biphenyl, naphthalene, cyclohexene, or fluorolene from which two hydrogen atoms have been withdrawn; a and b are each independently an integer between 0 and 2; and 1 ≤ a + b ≤ 4. The resulting fluorine-containing polymer compound has the low water absorptivity of a fluorine compound, as well as adequate hydrophilicity and high transparency.

(57) 要約: 本発明によれば、一般式(1)で表される含フッ素重合性単量体、およびそれを用いた高分子化合物が得られる。式(1)中、Aは単結合、酸素原子、硫黄原子、SO₂、CH₂、CO、C(CH₃)₂、C(CH₃)(CH₂CH₃)、C(CF₃)₂、C(CH₃)₃(C₆H₆)、CH₂-C₆H₄-CH₂、またはフェニル、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱したものを表わし、aとbはそれぞれ独立に0~2の整数であり、1 ≤ a + b ≤ 4である。得られた含フッ素高分子化合物は、フッ素化合物が有する低吸水性に加え、適度な親水性および高い透明性を有する。



WO 2012/165435 A1

WO 2012/165435 A1



(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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

含フッ素重合性単量体およびそれを用いた高分子化合物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造の際のリソグラフィーに用いるレジスト材料、フラットパネルディスプレイ用のコーティング、電子回路用基板用保護膜または半導体用保護膜等向けの材料として有用な含フッ素重合性単量体およびそれを用いた高分子化合物に関する。

背景技術

[0002] ビスフェノールは、エンジニアリングプラスチックの原料として有用である。また、ビスフェノールを用いたポリマーは、電子部品に使用され、水処理、ガス分離または血液透析用の分離膜等の幅広い用途に使用される。しかしながら、ビスフェノールによる繰り返し単位を含むポリエステルは、有機溶剤に溶解し難く、また成型し難い。

[0003] そこで、有機溶剤に対する溶解性の向上のため、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、即ち、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を化学構造中に有するビスフェノールまたはジカルボン酸をモノマーとして用いた含フッ素ポリマーが開発されている（非特許文献1を参照）。当該含フッ素ポリマーは、優れた耐熱性および耐腐食性、撥水性、低吸水性、低誘電率および低屈折率等の特徴を有する。

[0004] また、フッ素化合物に適度な親水性を与える官能基として、フルオロカルビノール基が知られている。特に、半導体等を製造する際のフォトリソグラフィーにおけるパターンニングにおいて、2-ヒドロキシー-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、即ち、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、（以下、HFIP基と呼ぶことがある）を含むフッ素化合物を原料とするレジストは、高い透明性に加え、基板への密着性を有する。また、フォトリソグラフィーにレジストとして用いた場合、フッ化アルゴンレーザー（波長、193nm）等を光源とする短波長紫外光の露光において、露光感度が高く、露光後の

パターンニングの際、現像液に対し可溶である。

[0005] HFIP基を含む芳香族高分子化合物として、芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドにHFIP基を含ませた化合物が開示されている（特許文献1～4を参照）。特許文献1～4によれば、芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドにHFIP基を含ませることで、有機溶剤に対する溶解性が向上し誘電率が低下するとされる。また、HFIP基を含有した芳香族ポリアミドおよび芳香族ポリイミドの原料であるジアミンモノマーにおいて、HFIP基が付加した炭素とアミノ基が付加した炭素がオルト位置にあると、HFIP基含有ポリアミドを加熱して脱水反応させることにより、含フッ素複素環（ヘテロ環）を含有する特異な高分子化合物に転化することが開示されている。当該転化反応により極性基である水酸基が消失することで、さらなる吸水率および誘電率の低下、耐熱性の向上が達成できるとされる。

[0006] 前述のように、芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドにHFIP基を導入した芳香族化合物が開示されている。しかしながら、これらの芳香族化合物が重合してなるポリマーは高フッ素含量であるにも関わらず、透明性が低いという問題があった。その原因は、イミド環や複素環形成により、化合物内の π 共役長が長くなることが挙げられる。透明性の高い材料はレジストとして有用なばかりでなく、フラットパネルディスプレイ用の被覆コーティング材、電子回路用基板用保護膜または半導体用保護膜として有用である。

[0007] 芳香族ポリエステルにHFIP基を付加した含フッ素化合物においては、HFIP基を含むフェノール誘導体の報告例（非特許文献2を参照）があるものの、芳香環におけるHFIP基の置換位置の同定等の詳細な解析はされておらず、含フッ素重合性単量体に含フッ素フェノールを用いた高分子化合物も報告されていない。HFIP基を付加した芳香族ポリエステルは、前述したフッ素化合物が有する低吸水性および透明性等に加え、適度な親水性を具備した高分子材料として期待されている。

[0008] また、非特許文献3には、HFIP基の水素原子の置換反応について記載される。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2006-206879号公報

特許文献2：特開2007-119503号公報

特許文献3：特開2007-119504号公報

特許文献4：特開2008-150534号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：高分子学会編「先端高分子材料シリーズ2 高性能芳香族系高分子材料」 p.131

非特許文献2：Journal of Organic Chemistry, vol.30, p.1004 (1965)

非特許文献3：（日本化学会編 第4版 実験化学講座28 高分子合成 p.431-434）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、係る問題を解決し、フッ素化合物が有する低吸水性と水酸基が有する親水性を有する含フッ素高分子化合物を得るための含フッ素重合性単量体を得ることを目的とする。また、本発明は、フッ素化合物が有する低吸水性および適度な親水性に加え、従来の芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドにHFIP基を導入した芳香族化合物よりも、高い透明性を有する含フッ素高分子化合物を得るための含フッ素重合性単量体を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 前記問題を解決する手段として、本発明者らは、新規な含フッ素重合性単量体である、HFIP基を導入した含フッ素芳香族フェノールを合成した。次いで、当該フッ素重合性単量体を重合させて、新規な高分子化合物である、HFIP基を導入した含フッ素芳香族ポリエステルを合成し、本発明を完成するに至った。当該含フッ素ポリエステルにおいて、複素環がない構造と

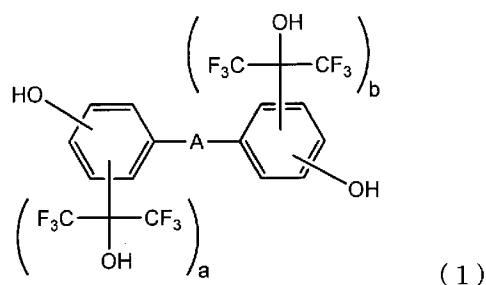
すれば透明性が高い材料が得られる。このようにして得られた複素環を含有しない新規な含フッ素芳香族ポリエステルは、従来の芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドにHFIP基を導入した芳香族化合物に対して、遥かに透明性の高いものであった。尚、本発明において、フェノールとは芳香環の水素原子がヒドロキシル基に置換した化合物をいう。

[0013] 即ち、本発明は以下の発明1～15よりなる。

[0014] [発明1]

一般式(1)で表される含フッ素重合性単量体。

[化1]

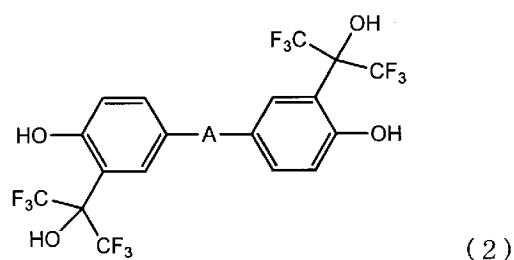


式(1)中、Aは単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 C_6H_4 、または、ベンゼン、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、aとbはそれぞれ独立に0～2の整数であり、 $1 \leq a + b \leq 4$ である。

[0015] [発明2]

一般式(1)で表わされる含フッ素重合性単量体が、一般式(2)で表される含フッ素単量体である、発明1の含フッ素重合性単量体。

[化2]

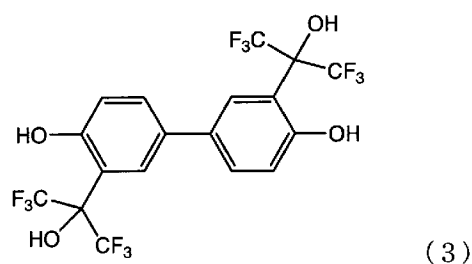


式(2)中、Aは単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基である。

[0016] [発明3]

一般式(2)で表わされる含フッ素単量体が、式(3)で表される含フッ素重合性単量体である、発明2の含フッ素重合性単量体。

[化3]

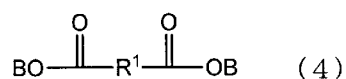


[0017] 本発明において、上記発明1～3の含フッ素重合性単量体と、特定の化合物(一般式(4)～(6)で表される化合物)を組成物とし、発明1～3の含フッ素重合性単量体が含有する芳香環に直接結合したヒドロキシ基に対し、一般式(4)～(6)で表される化合物を縮重合反応させることで、芳香族系ポリエステルである高分子化合物を得ることができる。このようにして、HFIP基を含む芳香族系ポリエステルである本発明の高分子化合物(一般式(7)～(12)で表される高分子化合物)が得られる。

[0018] [発明4]

発明1～3のいずれかの含フッ素重合性単量体と、一般式(4)で表される化合物、一般式(5)で表される化合物、および一般式(6)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、組成物。

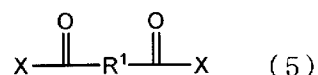
[化4]



式(4)中、 R^1 は、アルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子

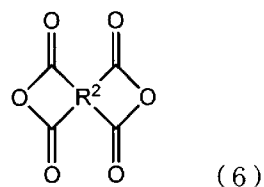
が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Bは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基である。

[化5]



式(5)中、 R^1 は、アルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Xはそれぞれ独立に塩素原子、フッ素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

[化6]

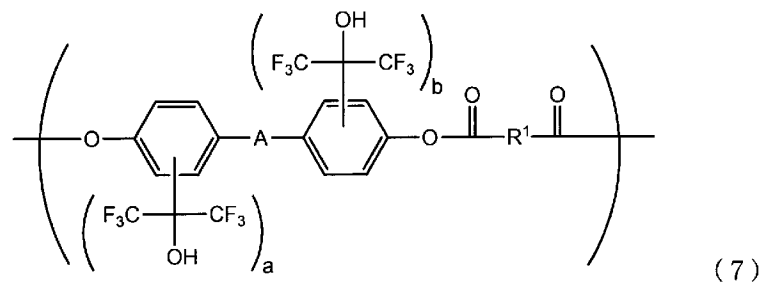


式(6)中、 R^2 は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が4個離脱した4価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がアルキル基、フッ素原子、塩素原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[0019] [発明5]

一般式(7)で表される繰り返し単位を含む、高分子化合物。

[化7]

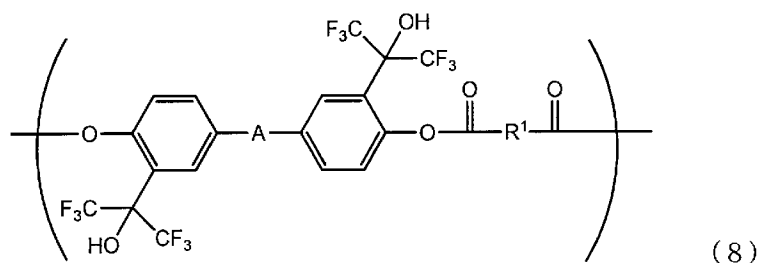


式(7)中、Aはそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^1 は、それぞれ独立にアルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。 a と b はそれぞれ独立に0～2の整数であり、 $1 \leq a + b \leq 4$ である。

[0020] [発明6]

一般式(7)で表わされる繰り返し単位が、一般式(8)で表される繰り返し単位である、発明5の高分子化合物。

[化8]



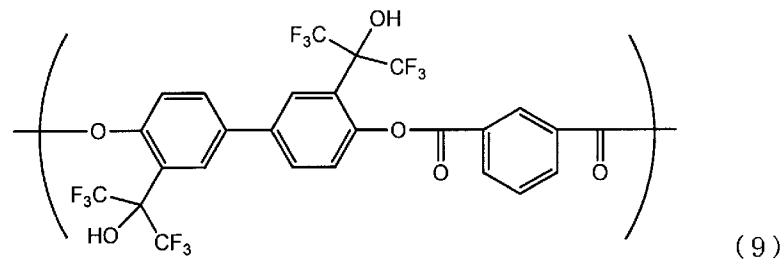
式(8)中、Aはそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン

、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^1 は、それぞれ独立にアルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[0021] [発明7]

一般式(8)で表わされる繰り返し単位が、式(9)で表される繰り返し単位である、発明6の高分子化合物。

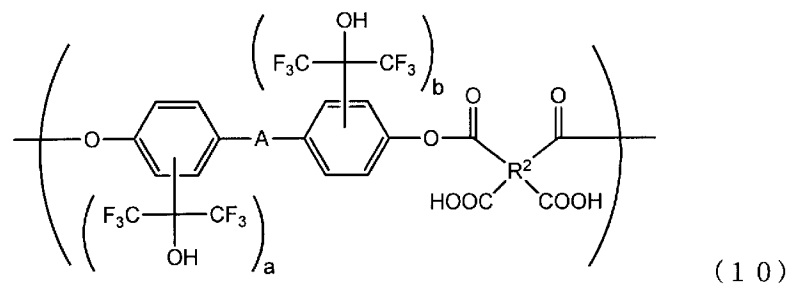
[化9]



[0022] [発明8]

一般式(10)で表される繰り返し単位を含む、高分子化合物。

[化10]



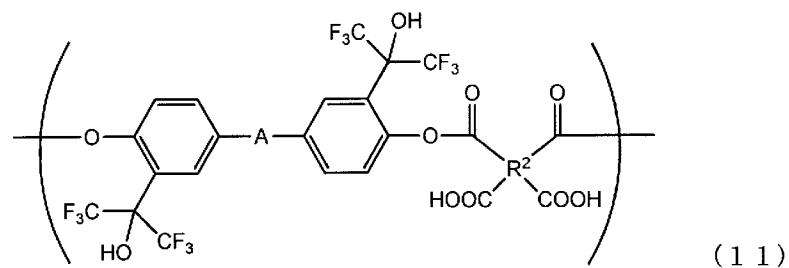
式(10)中、Aはそれぞれ独立に、単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)(CH_2CH_3)$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)(C_6H_5)$ 、 $CH_2-C_6H_4-CH_2$ 、またはフェニル、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^2 は、それぞれ独立に、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が4個離脱した4価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄

原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。aとbはそれぞれ独立に0～2の整数であり、 $1 \leq a + b \leq 4$ である。

[0023] [発明 9]

一般式(10)表わされる繰り返し単位が、一般式(11)で表される繰り返し単位である、発明8の高分子化合物。

[化11]

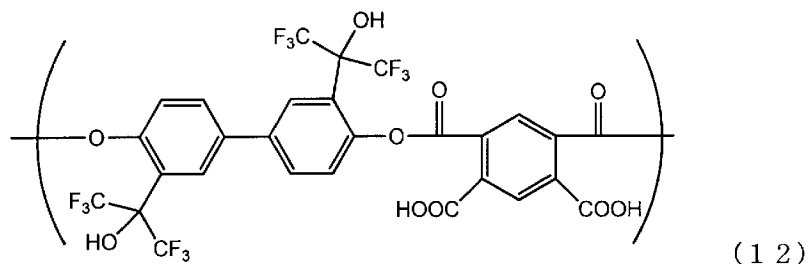


式(11)中、Aはそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 C_2H_4 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^2 は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が4個離脱した4価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[0024] [発明 10]

一般式(11)で表わされる繰り返し単位が、式(12)で表される繰り返し単位である、発明9の高分子化合物。

[化12]



[0025] 発明5～10の高分子化合物のHFIP基中のOH部位の水素原子は、グリシジル基と置換することが可能であり、そうすることで、単独であっても硬化しやすい高分子化合物が得られた。

[0026] [発明11]

2-ヒドロキシー-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基中のOH部位の水素原子の少なくとも一部がグリシジル基で置換されてなる、発明5乃至発明10のいずれか1項に記載の高分子化合物。

[0027] 発明5～11のいずれかの高分子化合物とエポキシ化合物を含む組成物を硬化させることで、硬化物が得られた。

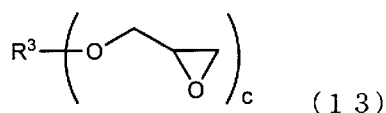
[0028] [発明12]

発明5乃至発明11のいずれか1項に記載の高分子化合物とエポキシ化合物とを含む、組成物。

[0029] [発明13]

エポキシ化合物が一般式(13)で表される、発明12に記載の組成物。

[化13]



式(13)中、R³は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が1個離脱した1価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。cは1～4の整数である。

[0030] [発明 1 4]

発明 1 1 に記載の高分子化合物のグリシジル基を架橋させてなる、硬化物。
。

[0031] [発明 1 5]

発明 1 2 または発明 1 3 に記載の組成物を架橋させてなる、硬化物。

[0032] 発明 1 1 の高分子化合物、発明 1 2 または発明 1 3 の組成物を加熱硬化等の方法で架橋反応させてなる発明 1 4 または発明 1 5 の硬化物である、例えば、当該組成物を湿式塗布法等で基体上にコーティングし、加熱硬化などの方法で架橋反応させてなる硬化膜は、フラットパネルディスプレイ用のコーティング材、電子回路用基板本体用保護膜または半導体用保護膜として有用である。

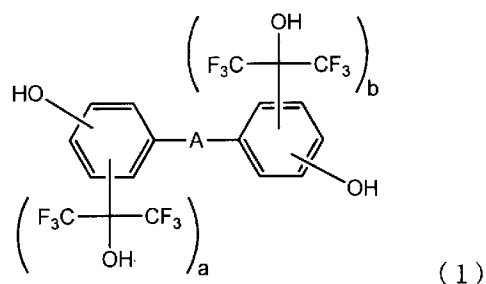
[0033] 上述の通り、本発明により、フッ素化合物が有する低吸水性に加え、適度な親水性を有する材料を得るための H F I P 基を有する新規な含フッ素重合性単量体を得、それを用いた新規な高分子化合物である芳香族系ポリエステルを得ることができる。本発明の複素環を含有しない H F I P 基を有する含フッ素芳香族ポリエステルは、従来の芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドに H F I P 基を導入した含フッ素高分子化合物に対して、遥かに透明性の高いものである。

発明を実施するための形態

[0034] 1. 含フッ素重合性単量体化合物

本発明は、一般式 (1) で表される含フッ素重合性単量体である。

[化14]

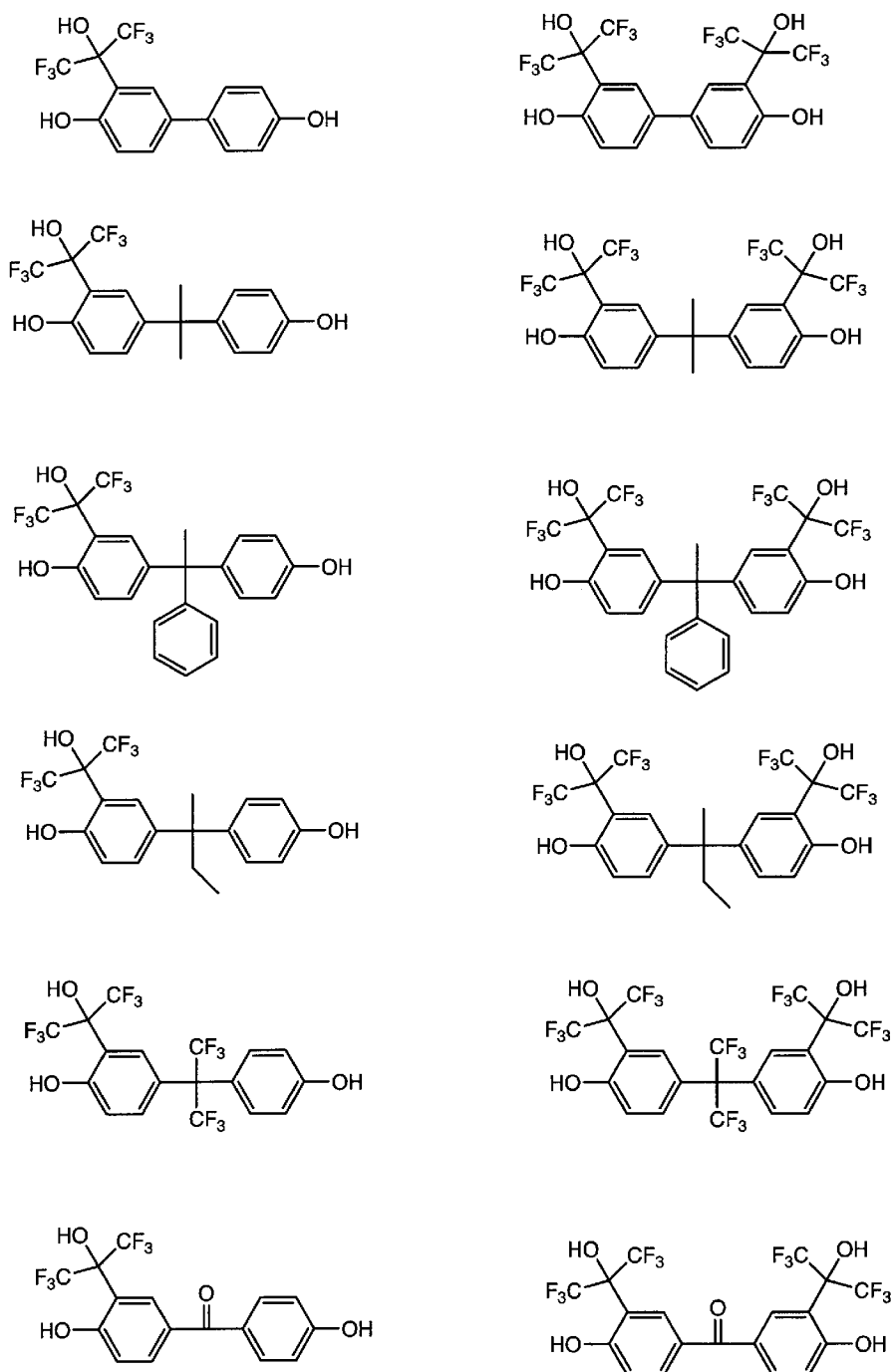


式 (1) 中、A は単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{C}$

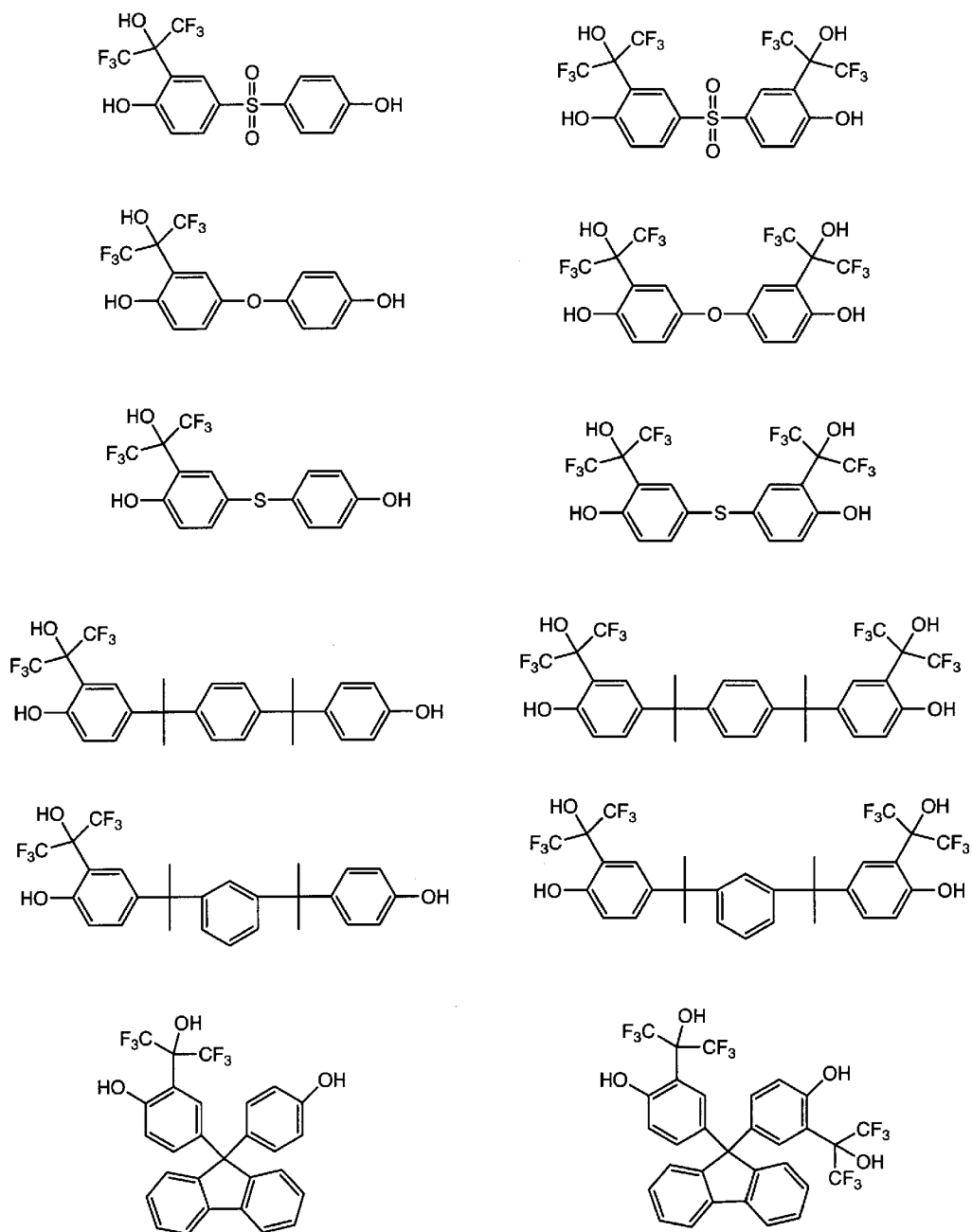
$\text{H}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 C_6H_4 、 $\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、または、ベンゼン、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 a と b はそれぞれ独立に0～2の整数であり、 $1 \leq a + b \leq 4$ である。

[0035] 一般式(1)で表される含フッ素重合性単量体を、以下に例示する。

[化15]

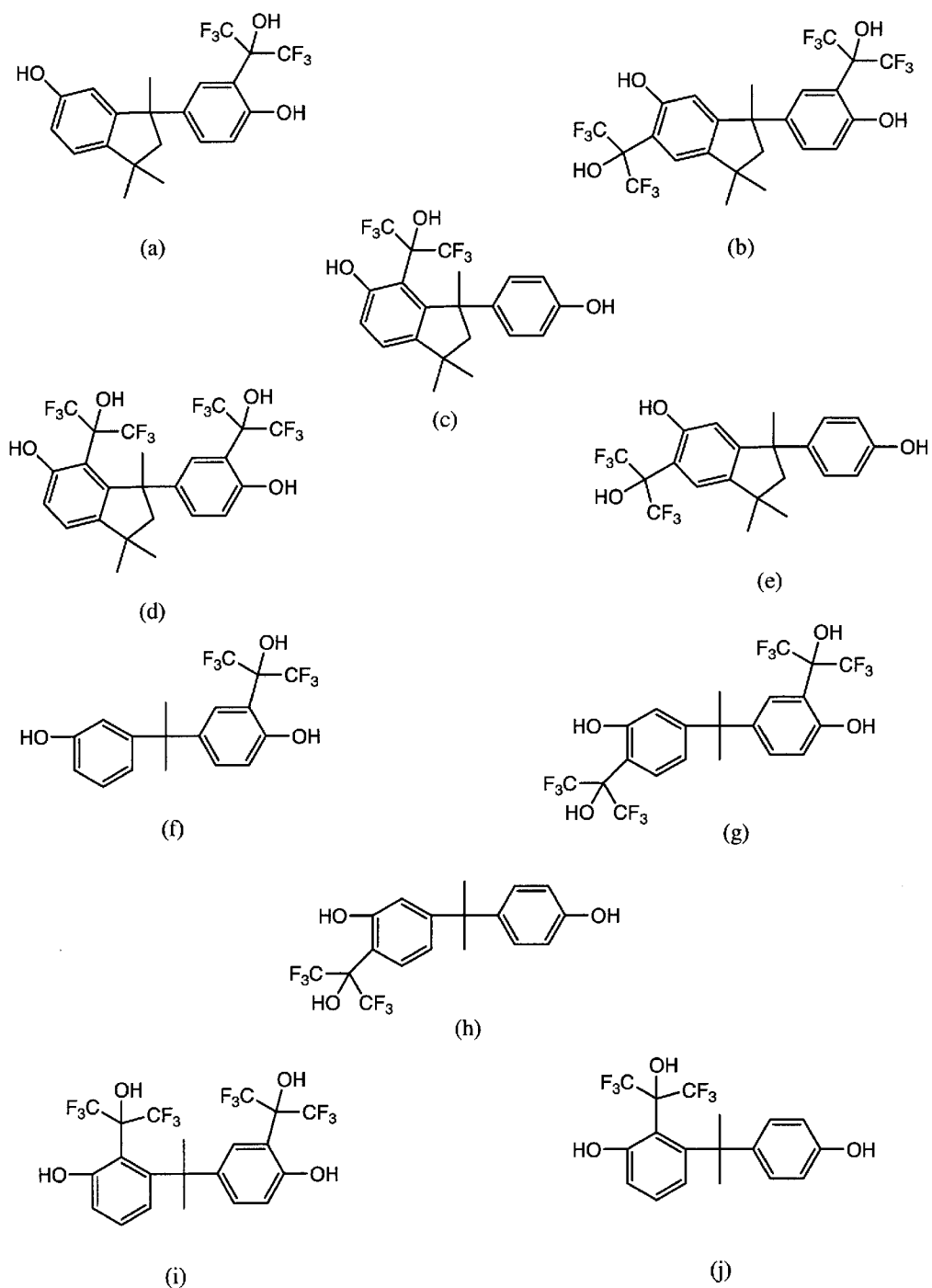


[化16]



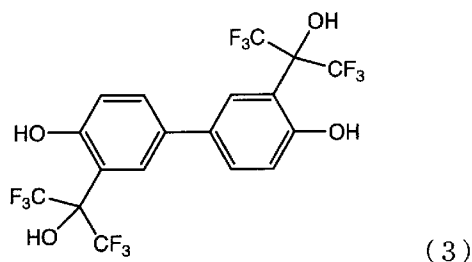
[0036] 以下、式 (a)～(j) の含フッ素重合性単量体は、一般式 (1) で表される含フッ素重合性単量体から合成されるものであり、本発明の範疇である。

[化17]



[0037] このうち、合成が容易であること、および高分子化合物の原料としてHFIP基が2官能であることが好ましく、式(3)で表される含フッ素重合性単量体が好ましい。

[化18]



[0038] 2. 含フッ素重合性単量体の合成

前記式(3)で表される含フッ素重合性単量体の合成方法について、例を挙げて説明する。

[0039] 前記式(3)で表される含フッ素重合性単量体はジオールであり、4, 4'-ビフェノールと、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物を反応させることによって得られる。

[0040] 4, 4'-ビフェノールにヘキサフルオロアセトンを付加反応させる場合、ヘキサフルオロアセトンの沸点は -28°C であるので、ヘキサフルオロアセトンを反応系内に留めるためには、冷却装置または密封反応器を使用することが好ましく、特に密封反応器を使用することが好ましい。

[0041] 4, 4'-ビフェノールとヘキサフルオロアセトン三水和物を反応させる場合、ヘキサフルオロアセトン三水和物の沸点は 105°C であるので、ヘキサフルオロアセトンと比較して取り扱いが容易である。この際、反応装置としては、密封容器を使用してもよいが、還流冷却管を用い水冷することで、ヘキサフルオロアセトン三水和物を反応系内に留めることができる。

[0042] 本反応に使用するヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物の量は、4, 4'-ビフェノールに対して、2.0モル当量以上、8.0モル当量以下が好ましく、好ましくは2.2モル当量以上、3.0モル当量以下である。2.0モル当量未満では、式(3)で表される含フッ素重合性単量体の収率が低く、8.0モル当量を超えて使用しても反応は進行するが、8.0モル当量を超えて使う必要はない。

[0043] 本反応は、 50°C 以上、 200°C 以下の温度範囲で行えるが、 120°C 以

上、130℃以下が特に好ましい。50℃より低い温度では反応が進行し難く、200℃より高い温度、特に250℃以上では、式(3)で表される含フッ素重合性単量体の収率が低下する。

[0044] 本反応は、触媒を使用しなくて進むが、酸触媒を使用することで反応を促進させることができる。

[0045] 使用される酸触媒としては、ルイス酸である塩化アルミニウム、塩化鉄(III)またはフッ化硼素、有機スルホン酸であるベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸(CSA)、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸(pTsOH)、p-トルエンスルホン酸(pTsOH)一水和物またはピリジニウムp-トルエンスルホン酸(PPTS)が好ましく、これらの中でも、塩化アルミニウム、塩化鉄(III)、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸(pTsOH)一水和物が入手しやすく特に好ましい。

[0046] 使用される触媒の量は、4,4'-ビフェノール1モルに対して、1モル%以上、50モル%以下であり、好ましくは、3モル%以上、40モル%以下である。1モル%未満では、式(3)で表される含フッ素重合性単量体の収率が低く、50モル%より多く使用しても反応は進むが、多く加える必要はない。

[0047] 本反応は無溶媒でも、溶媒を使用してもよい。

[0048] 使用される溶媒としては、反応に関与しないものなら特に制限は無いが、芳香族炭化水素類であるキシレン、トルエン、ベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼンまたはベンゾニトリル、塩素系溶媒であるクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタンまたはジクロロベンゼン、あるいは水が好ましい。

[0049] 使用する溶媒の量には特に制限が無いが、多量に使用することは反応器単位容積あたりの式(3)で表される含フッ素重合性単量体の収量が減少するので好ましくない。

[0050] 本反応を、密封反応器(オートクレーブ)を使用して行うには、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン3水和物のいずれを用いるか

によって態様が異なる。ヘキサフルオロアセトンを用いる場合は、始めに4, 4'-ビフェノールと触媒または溶媒を反応器内に入れ、次いで、反応器内の圧力が0.5 MPaを越えないように加温しつつ、ヘキサフルオロアセトンを加えることが好ましい。

[0051] ヘキサフルオロアセトン3水和物を用いる場合は、始めに4, 4'-ビフェノールとヘキサフルオロアセトン3水和物を反応器内に入れ、触媒または溶媒を添加し反応を行うことができる。

[0052] 本反応の反応時間に特別な制限はないが、温度または用いる触媒の量等により適宜選択される。従って、ガスクロマトグラフィー等、汎用の分析手段により、原料が十分消費されたことを確認した後、反応を終了することが好ましい。

[0053] 反応終了後、抽出、蒸留、晶析等の手段により、式(3)で表される含フッ素重合性単量体を得ることができる。また、必要によりカラムクロマトグラフィーあるいは再結晶等により、式(3)で表される含フッ素重合性単量体を精製することができる。

[0054] 3. 組成物およびその高分子化合物

本発明において、一般式(1)、一般式(2)または式(3)で表される含フッ素重合性単量体を含む組成物を縮重合させ、高分子化合物を得ることができる。これら含フッ素重合性単量体は、2個のヒドロキシ基、1個以上のHFIP基を有する化合物であり、少なくとも分子内に2つ以上のヒドロキシ基を有している。高分子化合物を製造する場合、芳香環に結合したヒドロキシ基を反応させることが好ましい。

[0055] 本発明の含フッ素重合性単量体は、前記一般式(4)～(6)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物との組成物とした後、所定の反応条件、例えば、好適な温度範囲で縮重合反応させることによって、一般式(7)、(8)式(9)、一般式(10)、(11)または式(12)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を得ることができる。

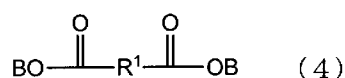
[0056] 3. 1. 本発明の含フッ素重合性単量体と一般式(4)または一般式(5

) で表される化合物との組成物およびその高分子化合物

本発明の一般式(1)、(2)または式(3)で表される含フッ素重合性単量体と、下記一般式(4)または一般式(5)で表される化合物を含む組成物を、所定の反応条件で縮重合反応させれば、一般式(7)、(8)または式(9)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物が得られる。その後、必要であればH F I P基の水素原子をグリシジル基と置換反応させることも可能である。

[一般式(4)で表される化合物]

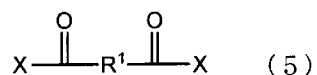
[化19]



式(4)中、R¹はアルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Bはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のフェニル基である。

[一般式(5)で表される化合物]

[化20]



式(5)中、R¹はアルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Xはそれぞれ独立に塩素原子、フッ素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

[0057] 一般式(4)または一般式(5)で表される化合物の原料としてのカルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸のいずれを用いてもよ

い。

[0058] 脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸またはセバシン酸が挙げられる。

[0059] 芳香族カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、3, 3'--(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、3, 4'--(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、4, 4'--(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシフェ

ノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (3-カルボキシフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4- (3-カルボキシフェノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (3-カルボキシフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル) スルホン、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸またはパーフルオロネニルオキシ基含有の4- (パーフルオロネニルオキシ) フタル酸が挙げられる。また、2- (パーフルオロネニルオキシ) テレフタル酸もしくは4-メトキシ-5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸が挙げられる。また、パーフルオロヘキセニルオキシ基含有の5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、4- (パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、2- (パーフルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸または4-メトキシ-5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸が挙げられる。縮重合反応のしやすさ、および高分子化合物が透明性に優れることより、イソフタル酸を用いることが好ましい。

[0060] 前述のように、一般式 (1)、一般式 (2) または式 (3) で示される含フッ素重合性単量体と一般式 (4) または一般式 (5) で表される化合物を反応させ、以下一般式 (7)、(8) または式 (9) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を得る。

[0061] この重合反応の方法、条件については特に制限されない。例えば、前記含フッ素重合性単量体と一般式 (4) または一般式 (5) で表される化合物を含む組成物を 150℃以上で相互に溶融させて無溶媒で縮重合反応させる方法、また有機溶媒中、好ましくは 150℃以上で縮重合反応させる方法、-20℃以上、80℃以下の温度で有機溶媒中にて縮重合反応させる方法が挙げられる。

[0062] 使用できる有機溶媒としては原料の両成分が溶解すれば特に限定されない

が、アミド系溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたはN-メチル-2-ピロリドン、芳香族系溶媒であるベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼンまたはベンゾニトリル、ハロゲン系溶媒であるクロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタンまたは1，1，2，2-テトラクロロエタン、ラクトン化合物である γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトンまたは α -メチル- γ -ブチロラクトンが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されてもよい。このような有機溶媒とともに、酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンなどを共存させて反応を行うことが効果的である。

[0063] その後、必要であればHFIP基の水素原子をグリシジル基と置換反応してもよい。この置換反応は、HFIP基とエピクロロヒドリンをアルカリ金属化合物の存在下で反応させ、目的とするグリシジル基付加体を得ることができる（非特許文献3に記載）。

[0064] アルカリ金属化合物には、アルカリ金属水酸化物である水酸化ナトリウム、水酸化リチウムまたは水酸化カリウム、アルカリ金属塩である炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化リチウムまたは塩化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属フェノキシド、水素化ナトリウム、水素化リチウム、等、酢酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の有機酸のアルカリ金属塩などがあげられる。

[0065] この反応には相間移動触媒を添加してもよく、好適には四級アンモニウム塩が用いられる。四級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、トリエチルメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、

ド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

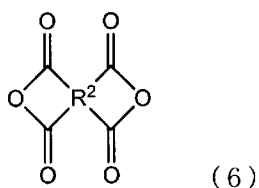
[0066] また、HFIP基の水素原子をグリシジル基と置換する他の方法としては、HFIP基をアリル基で保護した後、二重結合を酸化することでグリシジル基に変換することもできる。具体的には、アリルクロリド、アリルブロミド、アリルアイオダイドなどのハロゲン化アリルとHFIP基との反応でアリル基保護体を得た後、過酸化水素やアルキルヒドロパーオキシドなどの酸化剤を作用させることで、目的とするグリシジル基保護体を得ることができる。

[0067] 3. 2. 本発明の含フッ素重合性単量体と一般式(6)で表される化合物との組成物およびその高分子化合物

本発明の一般式(1)、(2)または式(3)で表される含フッ素重合性単量体と、下記一般式(6)で表される化合物を含む組成物を、所定の反応条件で縮重合反応させれば、一般式(10)、(11)または式(12)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物が得られる。その後、必要であればHFIP基の水素原子をグリシジル基と置換反応させることも可能である。

[一般式(6)で表される化合物]

[化21]



式(6)中、R²は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が4個離脱した4価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含ん

でよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[0068] 一般式(6)で表される化合物には、ポリアミド酸またはポリイミドの原料として一般に使用されているテトラカルボン酸二無水物が使用できる。

[0069] 当該テトラカルボン酸二無水物としては、ベンゼンテトラカルボン酸二無水物(ピロメリット酸二無水物; PMDA)、トリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ビストリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ジフルオロベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水化物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ターフェニルテトラカルボン酸二無水物、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビスクロ(2, 2, 2)オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フェキサフルオロプロパン酸二無水物(6FDA)、2, 3, 4, 5-チオフエンテトラカルボン酸二無水化物、2, 5, 6, 2', 5', 6'-ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水化物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水化物または3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水化物等が挙げられる。入手のし易さ、縮重合反応のし易さ、および得られる高分子化合物が透明性に優れることより、ベンゼンテトラカルボン酸二無水物(ピロメリット酸二無水物: PMDA)が好ましい。

[0070] 前述のように、一般式(1)、(2)または式(3)で示される含フッ素重合性単量体と一般式(6)で表される化合物を縮重合反応させ、以下一般式(10)、(11)または式(12)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を得る。

[0071] 縮重合反応の方法および条件は、前述の本発明の含フッ素重合性単量体と一般式(4)、(5)で表される化合物の反応と同様な方法および条件を適応することができる。

[0072] 使用できる溶媒も原料の組成物が溶解すれば特に限定されず、同様な溶媒

を用いることができ、アミド系溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたはN-メチル-2-ピロリドン、芳香族系溶媒であるベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼン、またはベンゾニトリル、ハロゲン系溶媒であるクロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタンまたは1，1，2，2-テトラクロロエタン、ラクトン類である γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトンまたは α -メチル- γ -ブチロラクトンを使用することができる。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されてもよい。このような有機溶媒とともに、酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンなどを共存させて反応を行うことも同様に効果的である。

[0073] その後、必要であればHFIP基の水素原子をグリシジル基と置換反応してもよい。この置換反応は、前述のようにHFIP基とエピクロロヒドリンをアルカリ金属化合物の存在下で反応させ、目的とするグリシジル基付加体を得ることができる（非特許文献3に記載）。

[0074] 3. 3. ジオール化合物

前記一般式(7)、(8)、式(9)、一般式(10)、(11)および式(12)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を重合するに当たり、本発明の一般式(1)、一般式(2)または式(3)の含フッ素重合性単量体、一般式(4)～(6)で表される化合物以外に、所望の耐熱性または溶剤溶解性等を得るために、他のジオール化合物を加え、共重合成分としてもよい。

[0075] 加えるジオール化合物としては、1，4-シクロヘキサジオール、1，3-アダマンタンジオール、カテコール、1，3-ベンゼンジオール、2，2'-ジヒドロキシビフェニル、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、2，2'-メチレンジフェノール、4，4'-メチレンジフェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニ

ル)ープロパン、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー3ーメチルプロパン、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ーブタン、3, 3ービス(4ーヒドロキシフェニル)ーペンタン、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー4ーメチルペンタン、3, 3ービス(4ーヒドロキシフェニル)ーヘキサン、2, 2ービス(3ークロロー4ーヒドロキシフェニル)ープロパン、2, 2ービス(3, 5ージクロロー4ーヒドロキシフェニル)ープロパン、2, 2ービス(3ーブロモー4ーヒドロキシフェニル)ープロパン、2, 2ービス(3, 5ージブロモー4ーヒドロキシフェニル)ープロパン、2, 2ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロパン、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー1, 1, 1, 3, 3, 3ーヘキサフルオロプロパン、2, 6ージヒドロキシナフタレン、2, 3ージヒドロキシナフタレン、2, 7ージヒドロキシナフタレン、1, 4ージヒドロキシナフタレン、1, 5ージヒドロキシナフタレン、2, 3ージヒドロキシピリジン、2, 4ージヒドロキシピリジン、4, 4'ージヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルホンまたは4, 4'ージヒドロキシベンゾフェノンを挙げることができる。

[0076] 3. 4. 高分子化合物の硬化

本発明の一般式(7)、(8)、式(9)、一般式(10)、(11)または式(12)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物であるポリエステルは、有機溶媒に溶解させたワニス、または粉末もしくはフィルム等として使用できる。その際、使用目的に応じて、前記高分子化合物に、酸化安定剤、フィラー、シランカップリング剤、感光剤、光重合開始剤および増感剤等を添加物してもよい。ワニスの場合は、ガラス、シリコンウェハ、金属、金属酸化物、セラミックスまたは樹脂等の基材上に、スピンコート、スプレーコート、フローコート、含浸コートまたはハケ塗り等の既知の方法で塗布することができる。

[0077] 前記一般式(7)、(8)、式(9)、一般式(10)、(11)または

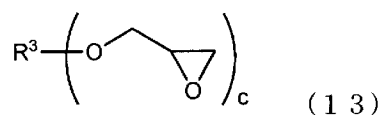
式（１２）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、透明性または耐熱性等を向上させる目的で、エポキシ化合物と混合し、加熱または光照射等により硬化させて硬化物とすることができる。

[0078] エポキシ化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、フェノールトリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂またはアミノトリアジン変性フェノール樹脂化合物を、エピクロロヒドリンと接触させることによりエポキシ変性させたエポキシ化合物が挙げられる。

[0079] これらは、市販されており、ビスフェノールＡ型の大日本インキ工業株式会社製、商品名、エピクロン８４０、三菱化学株式会社製、商品名、ＪＥＲ８２８、ビスフェノールＦ型の旭電化工業株式会社製、商品名、アデカレジソンＥＰ－４９０１、クレゾールノボラック型の大日本インキ工業株式会社製、商品名、エピクロンＮ－６００シリーズ、ジシクロペンタジエン型の大日本インキ工業株式会社製、商品名、エピクロンＨＰ－７２００シリーズ、トリアジン型の日産化学工業株式会社製、商品名、ＴＥＰＩＣシリーズ等を挙げられる。

[0080] 尚、一般式（１３）で表されるエポキシ化合物は、これに対応するアルコールとエピクロロヒドリンから合成される。

[化22]



式（１３）中、 R^3 は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が１個離脱

した1価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。fは1～4の整数である。

[0081] 当該アルコールとしては、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-アダマンタンジオール、カテコール、1, 3-ベンゼンジオール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-メチレンジフェノール、4, 4'-メチレンジフェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ブタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシピリジン、2, 4-ジヒドロキシピリジン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1, 4-ジヒドロキシヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、1, 1'-メチレンジ-2-ナフトール、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンまたは α , α , α

ートリス（４－ヒドロキシフェニル）－１－エチル－４－イソプロピルベンゼンが挙げられる。

[0082] 硬化物を得る際、これらエポキシ化合物と、エポキシ樹脂用硬化剤を併用してもよい。

[0083] 当該硬化剤を例示するならば、アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、メルカプタン系化合物、イミダゾール系化合物、ポリスルフィド樹脂系化合物またはリン系化合物が挙げられる。具体的には、熱硬化剤であるジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリアルキレングリコールポリアミン、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、２－メチルイミダゾール、トリフェニルホスフィン、２－エチル－４－メチルイミダゾール、BF₃－アミン錯体またはグアニジン誘導体、紫外線硬化剤であるジフェニルヨードニウムヘキサフロロフォスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフロロホスフェートが挙げられる。

[0084] 一般式（７）、（８）、式（９）、一般式（１０）、（１１）または式（１２）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物とエポキシ化合物の混合割合は、質量比で表して高分子化合物：エポキシ化合物＝１０：９０～９０：１０であり、好ましくは３０：７０～７０：３０、より好ましくは４０：６０～６０：４０である。

[0085] エポキシ化合物と、エポキシ樹脂用硬化剤との混合比は、質量比で表して、７０：３０～９９：１であり、好ましくは９０：１０～９９：３０、より好ましくは４０：６０～６０：４０である。

[0086] 上記の組成物を有機溶媒に溶解させ、例えば、ガラスまたはシリコン基板に塗布し、その後、加熱または、紫外線（UV）ランプ等による紫外線照射により硬化させて、架橋硬化した硬化膜とすることができる。

[0087] 使用できる有機溶媒としては、組成物が溶解するものであれば特に限定刷ること無く使用することができる。具体的に例示するならば、アミド系溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたはN－メチルー2－ピロリドン、他、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートまたはγ－ブチロラクトンが挙げられる。

[0088] 本発明の硬化膜は、湿式成膜により、基体に塗布後、硬化膜とすることで、フラットパネルディスプレイ用のコーティング材、電子回路用基板本体用保護膜または半導体用保護膜等に使用される。

実施例

[0089] 以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0090] 実施例で合成した含フッ素重合性単量体の同定手法、高分子化合物であるポリアリレート樹脂の物性評価方法を、以下の(1)～(6)に示す。

[0091] (1) NMR (核磁気共鳴) 測定

共鳴周波数400MHzの核磁気共鳴装置(日本電子株式会社製)を使用し、¹H-NMR、¹⁹F-NMRの測定を行った。

[0092] (2) DI-MS (質量分析スペクトル) 測定

質量分析計(日本電子株式会社製 型番 JMS-T100GC)を使用し、質量分析スペクトルを測定した。

[0093] (3) 分子量測定

テトラヒドロフラン(以下、THFと略する)を溶媒とし、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定を行い、ポリスチレン換算で分子量を算出した。

[0094] (4) 溶解性の評価

N－メチルピロリドン(以下、NMPと略する)、シクロヘキサノンまたは水酸化テトラメチルアンモニウム(以下、TMAHと略する)の濃度2.38質量%の各々溶液に対し、合成した高分子化合物を、固形分濃度10質

量%になるように加え、室温にて1時間攪拌した後に、目視にて溶解物の有無を観察した。尚、NMPおよびシクロヘキサノンは極性溶剤であり、TMAHは有機系強アルカリで、半導体表面処理剤やリソグラフィー用のポジレジスト用現像液として用いられる。

[0095] (5) 光透過率

紫外可視分光光度計（株式会社島津製作所製 型番 UV-3150）を使用し、測定した。

[0096] (6) 残膜率

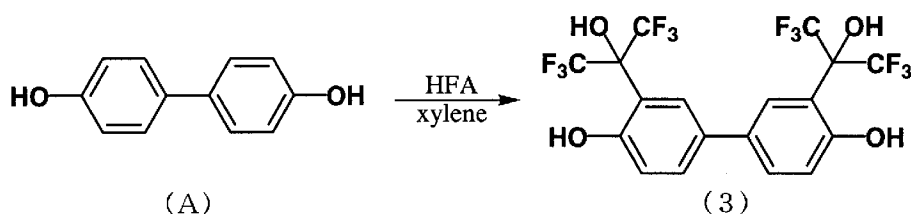
加熱前後の膜厚を、触針式表面形状測定器（米国Veeco社製 品名 DekTak 8）を用いて測定した。残膜率とは、加熱後の膜厚／加熱前の膜厚×100である。

[0097] [含フッ素重合性単量体の合成]

実施例1（含フッ素重合性単量体（3）の合成）

以下の反応式に示すように、4,4'-ビフェノール（A）にヘキサフルオロアセトンと反応させて、式（3）で表される含フッ素重合性単量体、即ち、3,3-ビス（1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル）-4,4'-ビフェノールを合成した。

[化23]



室温（20℃）下で、ステンレス製オートクレーブにキシレン、250gを入れ、原料である4,4'-ビフェノール（A）、100g（0.54mol）を加え、さらにCH₃SO₃H、1gを加えた。次いで、オートクレーブに、ヘキサフルオロアセトン、196g（1.18mol）を加えた後、徐々に昇温し110℃に保持した状態で8時間攪拌しつつ反応させた。

反応系内の原料を含む反応物を濾過し、濾過残渣をイソプロピルエーテル

に溶解させた後に水で洗浄し、分離した有機層に無水硫酸マグネシウムを加え脱湿した。減圧蒸留しイソプロピルエーテルを留去し、貧溶媒であるヘキサンを加え、式(3)の含フッ素重合性単量体の沈殿を析出させた。このようにして、78%の収率で式(3)の含フッ素重合性単量体を得た。

得られた式(3)の含フッ素重合性単量体の分析結果を、以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒、 $d\text{-DMSO}$, TMS) : δ 10.8 (1H, s), 8.6 (1H, s), 7.7 (1H, s), 7.5 (1H, dd, $J=8.6$ Hz), 7.0 (1H, d, $J=8.3$ Hz)

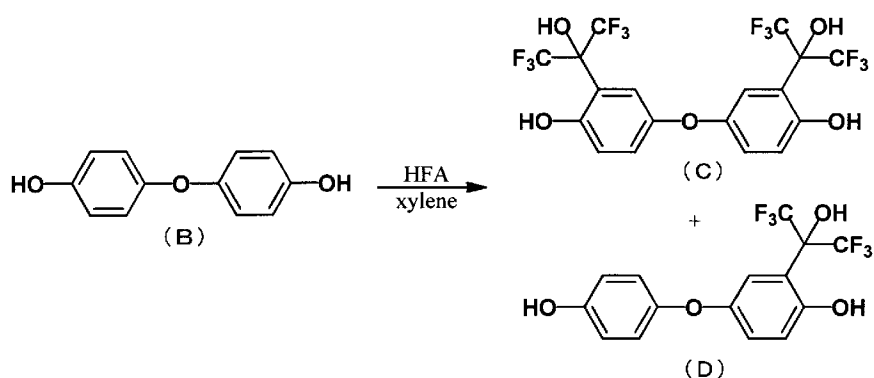
$^{19}\text{F-NMR}$ (溶媒、 $d\text{-DMSO}$, CCl_3F) : δ -72.8 (12F, s)

DI-MS (FD+) : m/z 518.06 (M+)

[0098] 実施例2 (含フッ素重合性単量体(C)および(D)の合成)

以下の反応式に示すように化合物(B)とヘキサフルオロアセトンとを反応させて、式(C)または式(D)で表される含フッ素重合性単量体を合成した。

[化24]



室温(20℃)下で、ステンレス製オートクレーブにキシレン、150gを入れ、化合物(B)、25g(0.16mol)を加え、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、0.25gを加えた。次いで、オートクレーブに、ヘキサフルオロアセトン、57g(0.34mol)を加えた後、徐々に昇温し110℃に保持した状態で8時間攪拌しつつ反応させた。

反応系内の原料を含む反応物を濾過し、濾過残渣をイソプロピルエーテルに溶解させた後に水で洗浄し、分離した有機層に無水硫酸マグネシウムを加え脱湿した。減圧蒸留しイソプロピルエーテルを留去し、貧溶媒であるヘキサンを加え、含フッ素重合性単量体の沈殿を析出させた。D I - M S 分析の結果から、得られた固体は、式 (D) で表される含フッ素重合性単量体 (H F I P 基の一置換体) と式 (C) で表される含フッ素重合性単量体 (H F I P 基の二置換体) の混合物であり、その存在比は、C : D = 2 : 3 であった。

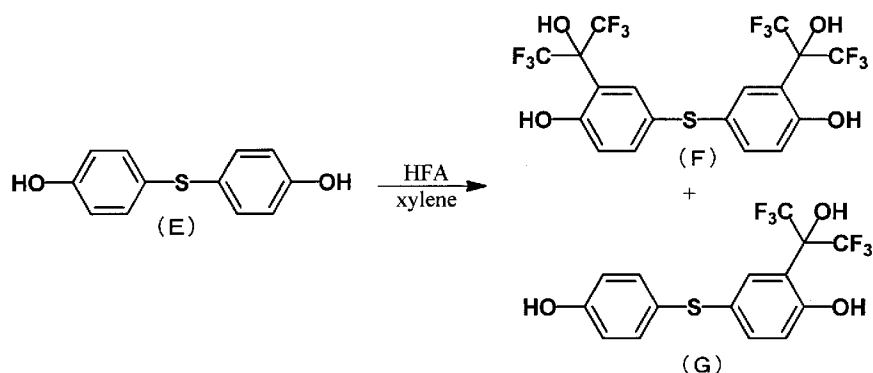
得られた式 (C) の含フッ素重合性単量体の分析結果を、以下に示す。

D I - M S (F D +) : m / z 534.05 (M+), 368.51 (M+)

[0099] 実施例 3 (含フッ素重合性単量体 (F) および (G) の合成)

以下の反応式に示すように化合物 (E) とヘキサフルオロアセトンに反応させて、式 (F) または式 (G) で表される含フッ素重合性単量体を合成した。

[化25]



室温 (20℃) 下で、ステンレス製オートクレーブにキシレン、150 g を入れ、化合物 (E)、25 g (0.16 mol) を加え、CH₃SO₃H、0.25 g を加えた。次いで、オートクレーブに、ヘキサフルオロアセトン (HFA)、57 g (0.34 mol) を加えた後、徐々に昇温し110℃に保持した状態で8時間攪拌しつつ反応させた。

反応系内の原料を含む反応物を濾過し、濾過残渣をイソプロピルエーテルに溶解させた後に水で洗浄し、分離した有機層に無水硫酸マグネシウムを加え脱湿した。減圧蒸留しイソプロピルエーテルを留去し、貧溶媒であるヘキサンを加え、含フッ素重合性単量体の沈殿を析出させた。D I - M S 分析の結果から、得られた固体は、式 (G) で表される含フッ素重合性単量体 (H F I P 基の一置換体) と式 (F) で表される含フッ素重合性単量体 (H F I P 基の二置換体) の混合物であり、その存在比は、F : G = 2 : 3 であった。

得られた式 (F) の含フッ素重合性単量体の分析結果を、以下に示す。

D I - M S (F D +) : m/z 550.35 (M+), 384.45 (M+)

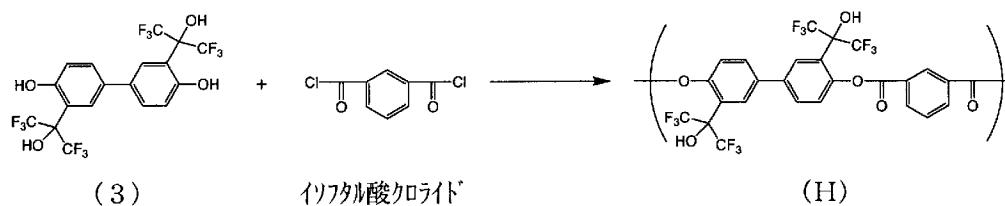
[0100] [高分子化合物の合成]

実施例 4

攪拌装置を備えた反応容器中、実施例 1 で合成した式 (3) で表される含フッ素重合性単量体、即ち、3, 3-ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)-4, 4-ビフェノール、25.91 g (0.0500 モル) を用意し、予め、脱水精製したN-メチルピロリドン、167 g およびピリジン、8.7 g の混合溶媒に溶解した。次いで、イソフタル酸クロライド 10.15 g (0.0500 モル) を加え、室温で 5 h r 攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

反応終了後、貧溶媒である大型ビーカー内のメタノール 50 質量%水溶液、1.5 k g 中に、上記反応液を徐々に注ぎ、高分子化合物を析出させた。この高分子化合物を濾過した後、真空乾燥機内で、減圧下、100℃に 8 時間乾燥して、式 (H) で表される繰り返し単位を含む重縮合物であるポリアリレート樹脂、27.5 g を、収率 85% で得た。

[化26]

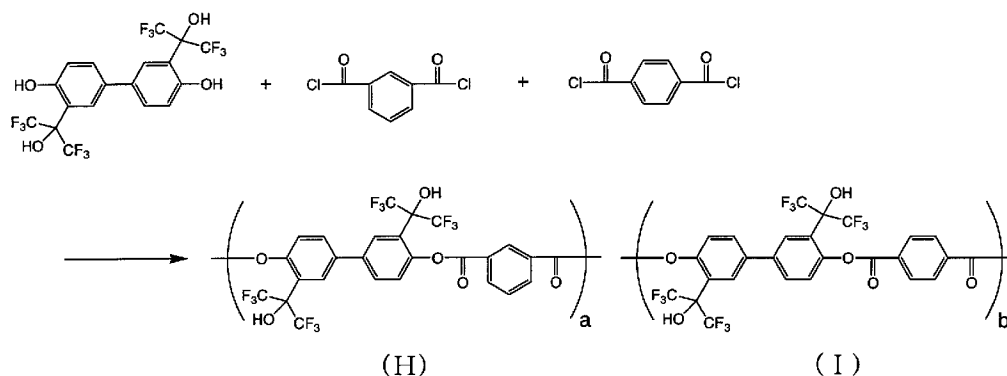


[0101] 実施例5

攪拌装置を備えた反応容器中、実施例1で合成した式(3)で表される含フッ素重合性単量体、即ち、3,3-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)-4,4-ビフェノール、3.00g(0.0052mol)を用意し、予め脱水精製したN-メチルピロリドン、16gおよびピリジン、1.01gの混合溶媒に溶解した。次いで、イソフタル酸クロライド、0.527g(0.0026mol)およびテレフタル酸クロライド、0.527g(0.0026mol)を加え、室温で5hr攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

反応終了後、実施例4と同様の操作を行い、式(H)で表される繰り返し単位または式(I)で表される繰り返し単位を含む重縮合物でポリアリレート樹脂、3.28gを、収率90%で得た。

[化27]



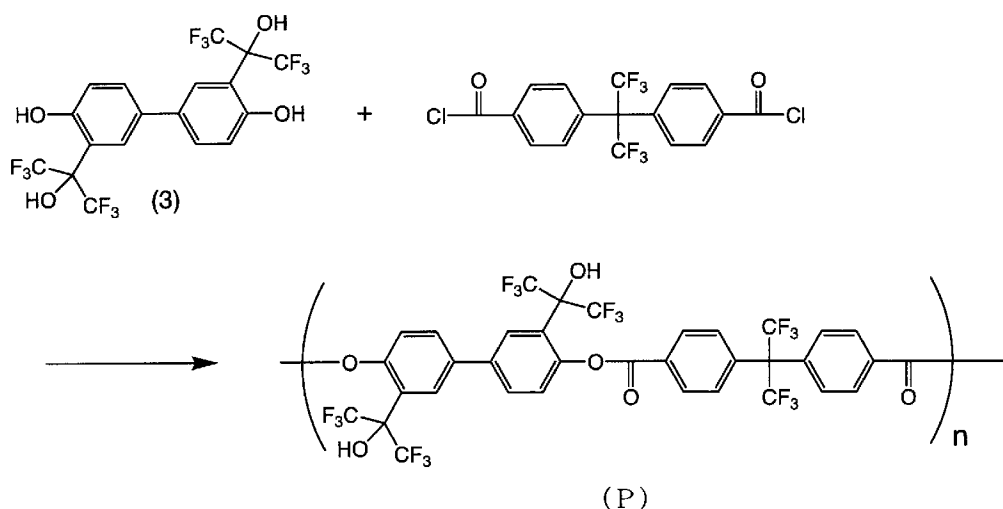
[0102] 実施例6

攪拌装置を備えた反応容器中、実施例1で合成した式(3)で表される含フッ素重合性単量体、即ち、3,3-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)-4,4-ビフェノール、3.00g(0.0052mol)を用意し、予め脱水精製したN-メチルピロリドン、16gおよびピリジン、1.01gの混合溶媒に溶解した。次いで、イソフタル酸クロライド、0.527g(0.0026mol)およびテレフタル酸クロライド、0.527g(0.0026mol)を加え、室温で5hr攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

サフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)-4,4-ビフェノール、3.00 g (0.0052 mol)を用意し、予め脱水精製したN-メチルピロリドン、16 gおよびピリジン、1.01 gの混合溶媒に溶解した。次いで、2,2-ビス(4-カルボニルクロロドフェニル)-ヘキサフルオロプロパン、2.23 g (0.0052 mol)を加え、室温で5 h r 攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

反応終了後、実施例4と同様の操作を行い、式(P)で表される繰り返し単位を含む重縮合物でポリアリレート樹脂、3.86 gを、収率85%で得た。

[化28]



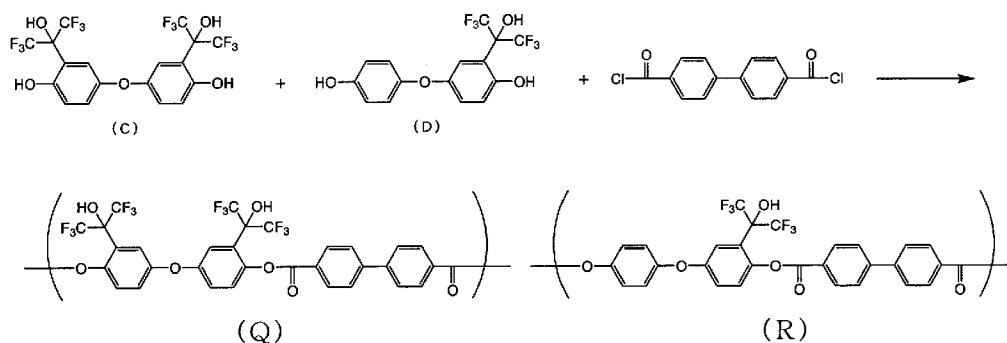
[0103] 実施例7

攪拌装置を備えた反応容器中、実施例2で合成した含フッ素重合性単量体(C)と(D)の混合物(その存在比は、モル比で、C:D=2:3)、2.26 g (0.0052 mol)を用意し、予め脱水精製したN-メチルピロリドン、16 gおよびピリジン、1.01 gの混合溶媒に溶解した。次いで、4,4'-ビフェニルジカルボニルジクロリド、1.45 g (0.0052 mol)を加え、室温で5 h r 攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

反応終了後、実施例4と同様の操作を行い、式(Q)で表される繰り返し

単位または式 (R) で表される繰り返し単位を含む重縮合物でポリアリレート樹脂、2.89 g を、収率 87 % で得た。

[化29]

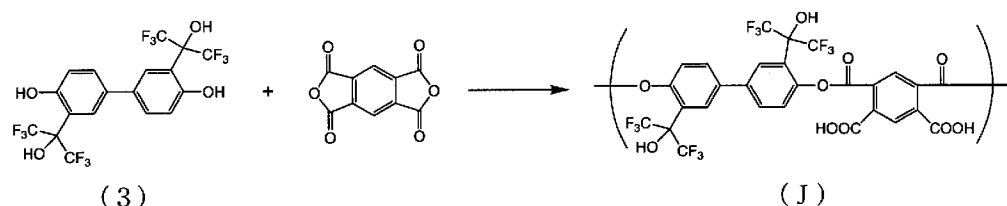


[0104] 実施例 8

攪拌装置を備えた反応容器中、実施例 1 で合成した式 (3) で表される含フッ素重合性単量体として、3,3-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)-4,4-ビフェノール、1.036 g (0.00200 モル) を用意し、予め脱水精製した、N-メチルピロリドン、7.0 g およびピリジン、0.35 g の混合溶媒に溶解した。次いで、ピロメリット酸無水物、0.436 g (0.00200 モル) を加え、室温下で 24 h r 攪拌して以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

反応終了後、実施例 4 と同様の操作を行い、式 (J) で表される繰り返し単位を含む重縮合物であるポリアリレート樹脂、1.22 g を、収率 83 % で得た。当該樹脂の分子量および溶解性の結果を表 1 に示す。

[化30]



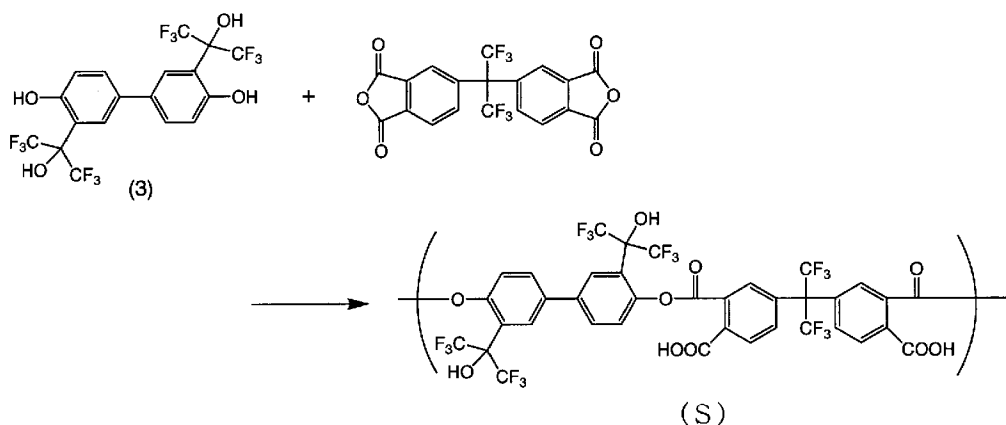
[0105] 実施例 9

攪拌装置を備えた反応容器中、実施例 1 で合成した式 (3) で表される含

フッ素重合性単量体として、3, 3-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)-4, 4-ビフェノール、1.036 g (0.002 mol)を用意し、予め脱水精製した、N-メチルピロリドン、7.0 g およびピリジン、0.35 g の混合溶媒に溶解した。次いで、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、0.888 g (0.002 mol)を加え、室温下で24 h r 攪拌して以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

反応終了後、実施例4と同様の操作を行い、式(S)で表される繰り返し単位を含む重縮合物であるポリアリレート樹脂、1.73 g を、収率90%で得た。当該樹脂の分子量および溶解性の結果を表1に示す。

[化31]



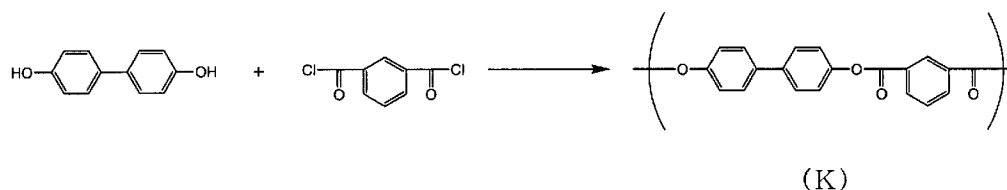
[0106] 比較例 1

攪拌装置を備えた反応容器中、4, 4-ビフェノール0.931 g (0.00500 mol)を、予め脱水精製した、N-メチルピロリドン、8.6 g およびピリジン、0.87 g の混合溶媒に溶解した。次いで、イソフタル酸クロライド、1.015 g (0.005 mol)を加え、室温(20℃)下で攪拌し、以下に示す重縮合反応を行った。攪拌開始後、1時間で沈殿が析出し始めた。

さらに、3時間攪拌した後、沈殿が析出した反応液を、貧溶媒であるメタノールを100 g 入れたビーカー内に注ぎ、高分子化合物を析出させた。真空乾燥機で、減圧下、100℃に8時間乾燥して、式(K)で表される繰り返し

返し単位を含むポリアリレート樹脂を得た。このポリアリレート樹脂は T H F に不溶であり、分子量測定および透明性の評価を行うことができなかった。

[化32]



[0107] 実施例 4 ～ 9 および比較例 1 で合成した高分子化合物の NMP、シクロヘキサノン、TMAH に対する前記溶解性の評価を行った。重量平均分子量 (Mw)、分散 (Mw/Mn) および溶解性の評価結果を表 1 に示す。

[表1]

	Mw(Mw/Mn)	溶解性		
		NMP	シクロヘキサノン	TMAH
実施例 4	29000(2.5)	○	○	○
実施例 5	47000(2.8)	○	○	○
実施例 6	32000(2.7)	○	○	○
実施例 7	25000(2.4)	○	○	○
実施例 8	9000(2.7)	○	○	○
実施例 9	15000(3.0)	○	○	○
比較例 1	測定不能	×	×	×

NMP: n-メチルピロリドン

TMAH: 水酸化テトラメチルアンモニウム

○: 溶解

×: 不溶

[0108] 表 1 に示すように、実施例 4 ～ 9 の本発明の H F I P 基を含む高分子化合物であるポリアリレート樹脂は、比較例 1 の H F I P 基を含まない高分子化合物であるポリアリレート樹脂と異なり、n-メチルピロリドン、シクロヘキサノンおよび水酸化テトラメチルアンモニウムに溶解することがわかった。これら有機溶剤に溶解可能であるので、半導体分野において、機能性樹脂、原料または材料として扱いやすい。

[0109] 実施例 10

実施例 4 で合成した高分子化合物であるポリアリレート樹脂、1.62 g に、エポキシ化合物としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製 J E R 8 2 8）、1.28 g、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン 0.05 g、およびシクロヘキサノン 11.3 g を加えて攪拌し溶解させることで、固形分濃度 20 質量%の溶液を得た。次いで、スピンコーターを用いて、当該ガラス基板上に垂らし、回転数 1000 rpm で、40 秒間、スピンコートした後、80℃で 5 分間、乾燥させた。その後、180℃下で 1 時間加熱し硬化反応を行い、ガラス基板上に硬化膜を形成させた。

得られた硬化膜付きガラス基板を分光光度計にて、ガラス基板をリファレンスとして、波長 400 nm の光透過率を測定した。

また、2 枚の硬化膜付きガラス基板を各々、250℃で 30 分間、300℃で 30 分間、再度加熱した後、400 nm での透過率を測定した。

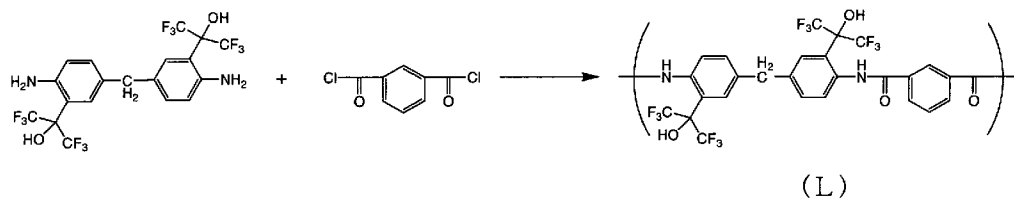
残膜率は、180℃で加熱後の膜厚および再加熱後の膜厚を測定し、180℃で加熱後の膜厚を 100%とし、再加熱後の膜厚で評価した。残膜率が高い方が、揮発分が少なく膜として優れる。

[0110] 比較例 2

攪拌装置を備えた反応容器中、3,3-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)-4,4-メチレンジアニリン 21.212 g (0.0400 モル)を、脱水精製した NMP、150 g に溶解した。この溶液にイソフタル酸クロライド、9.745 g (0.0480 モル)を加え、室温で 5 h r 攪拌して、以下に示す重縮合反応を行った。

反応終了後、実施例 4 と同様の操作を行い、式 (L) で表される繰り返し単位を含むポリアミド樹脂、23.0 g を、収率 87% で得た。分子量は $M_w (M_w/M_n) = 18000 (2.6)$ であった。

[化33]



合成した前述のポリアミド樹脂 1.65 g、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製 J E R 8 2 8）、1.70 g、トリフェニルホスフィン、0.05 g を混ぜ、NMP 13.6 g を加えて攪拌溶解することで固形分濃度 20 質量%の溶液を得た。実施例 10 に記載と同様の操作を行い、硬化膜を作製し光透過率と残膜率を測定した。

[0111] 実施例 10 および比較例 2 の結果を表 2 に示す。

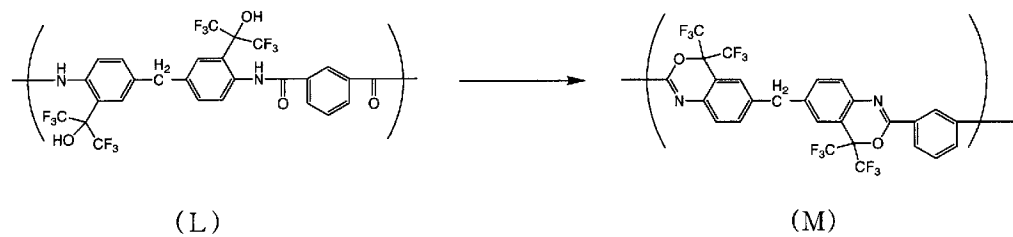
[表2]

	180℃加熱後		250℃加熱後		300℃加熱後	
	残膜率	T%@400nm	残膜率	T%@400nm	残膜率	T%@400nm
実施例 10	—	99%	96%	97%	81%	80%
比較例 2	—	>99%	92%	98%	80%	54%

T%@400nm: 波長 400nm における光透過率

[0112] 表 2 の結果から、実施例 10 の H F I P 基を含む高分子化合物であるポリアリレート樹脂と、比較例 2 の H F I P 基を含むポリアミド樹脂は、光透明性および残膜率が 250℃における加熱処理後は、同様の値であるが、300℃における加熱処理は、ポリアリレート樹脂の方が透明性に優れることがわかった。この理由として、ポリアミド樹脂は 300℃の加熱においては、以下の反応式に示すように、複素環を有する繰り返し単位 (M) を含む構造に変化し、 π 共役長が伸びたことにより、透明性が低下したものと推察される。

[化34]



産業上の利用可能性

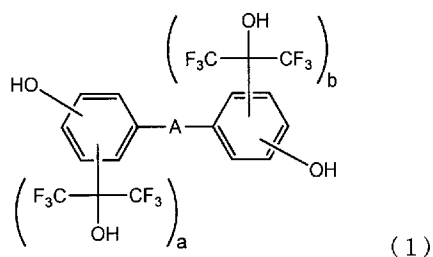
[0113] 本発明のHFIP基を含むことを特徴とする含フッ素重合性単量体は、さらに構造中に複数の水酸基を有することで縮重合が可能である。従って、本発明の含フッ素重合性単量体を用いれば、ポリエステル樹脂の化学構造中にHFIP基を含ませることができ、透明性が高いこと、吸水率、誘電率および屈折率が低いこと、溶剤への溶解、および基板への密着性に優れること等の特徴をさらに付与することが可能となる。よって、本発明の含フッ素重合性単量体を用いたこれらの樹脂は、先端フラットパネルディスプレイ用のコーティング材、電子回路用基板本体または半導体用保護膜の材料等の高分子材料分野に使用される。

[0114] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良可能であることはいうまでもない。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される含フッ素重合性単量体。

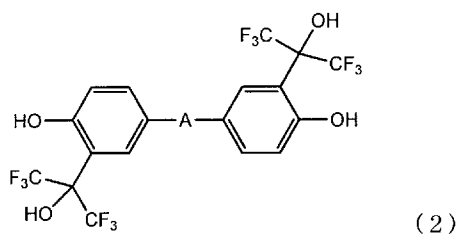
[化35]



式（１）中、Aは単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、または、ベンゼン、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基であり、aとbはそれぞれ独立に０～２の整数であり、 $1 \leq a + b \leq 4$ である。

[請求項2] 一般式（１）で表わされる含フッ素重合性単量体が、一般式（２）で表される含フッ素単量体である、請求項１に記載の含フッ素重合性単量体。

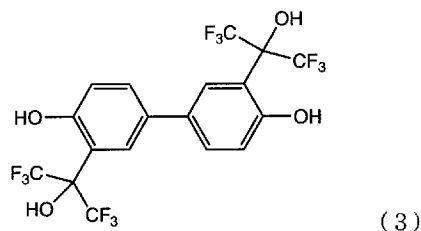
[化36]



式（２）中、Aは単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基である。

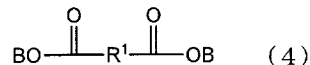
[請求項3] 一般式（２）で表わされる含フッ素単量体が、式（３）で表される含フッ素重合性単量体である、請求項２に記載の含フッ素重合性単量体。

[化37]



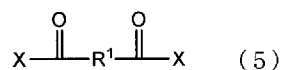
[請求項4] 請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の含フッ素重合性単量体と、一般式（４）で表される化合物、一般式（５）で表される化合物、および一般式（６）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、組成物。

[化38]



式（４）中、R¹は、アルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が２個離脱した２価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Bは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１０のアリール基である。

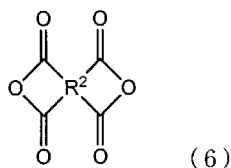
[化39]



式（５）中、R¹は、アルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が２個離脱した２価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていても

よい。Xはそれぞれ独立に塩素原子、フッ素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

[化40]

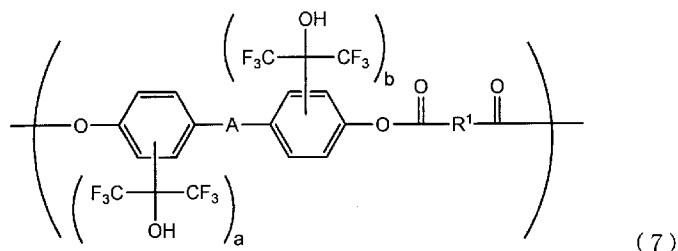


式(6)中、 R^2 は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が4個離脱した4価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がアルキル基、フッ素原子、塩素原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[請求項5]

一般式(7)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物。

[化41]



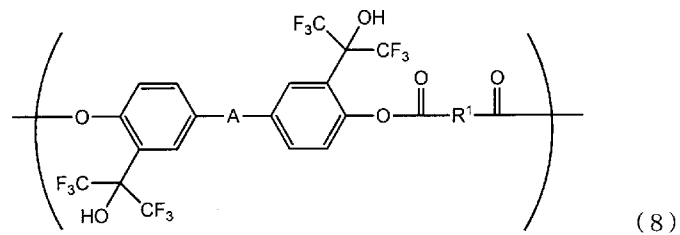
式(7)中、Aはそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)(CH_2CH_3)$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)(C_6H_5)$ 、 $CH_2-C_6H_4-CH_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^1 は、それぞれ独立にアルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。 a と b はそれぞれ独立に0～2の整数であり、 $1 \leq a + b \leq 4$ である。

[請求項6]

一般式(7)で表わされる繰り返し単位が、一般式(8)で表される

繰返し単位である、請求項5に記載の高分子化合物。

[化42]

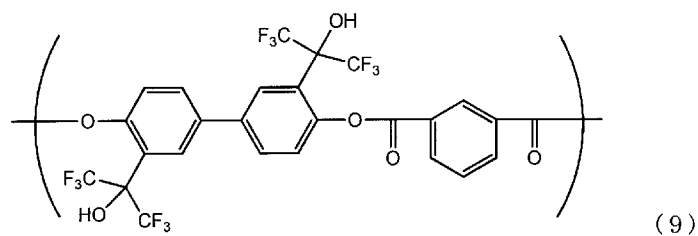


式(8)中、Aはそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^1 は、それぞれ独立にアルキレン基、または芳香環もしくは脂環から水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[請求項7]

一般式(8)で表わされる繰返し単位が、式(9)で表される繰返し単位である、請求項6に記載の高分子化合物。

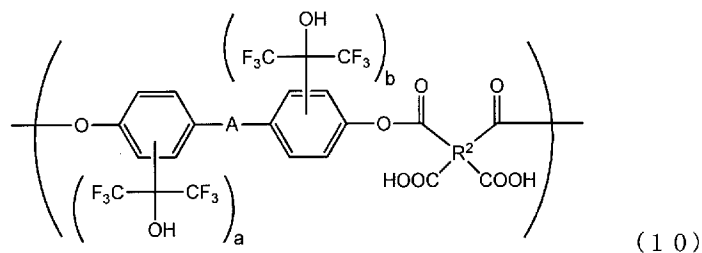
[化43]



[請求項8]

一般式(10)で表される繰返し単位を含む、高分子化合物。

[化44]

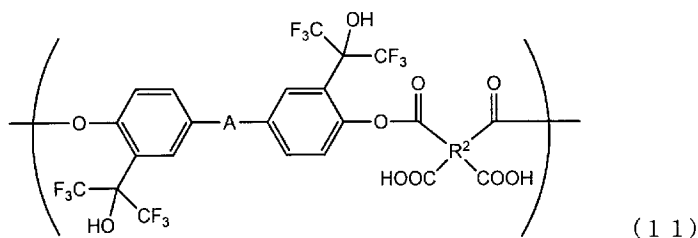


式(10)中、Aはそれぞれ独立に、単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、またはフェニル、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^2 は、それぞれ独立に、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が4個離脱した4価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。aとbはそれぞれ独立に0～2の整数であり、 $1 \leq a + b \leq 4$ である。

[請求項9]

一般式(10)表わされる繰り返し単位が、一般式(11)で表される繰り返し単位である、請求項8に記載の高分子化合物。

[化45]

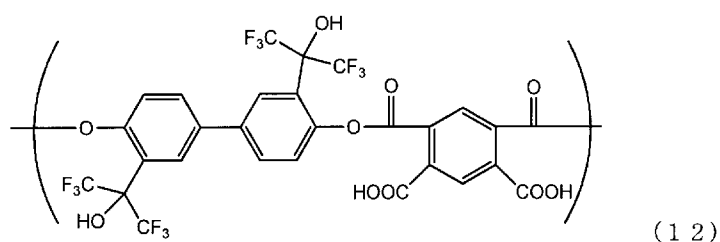


式(11)中、Aはそれぞれ独立に単結合、酸素原子、硫黄原子、 SO_2 、 CH_2 、 CO 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから

水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、 R^2 は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が4個離脱した4価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[請求項10] 一般式(11)で表わされる繰り返し単位が、式(12)で表される繰り返し単位である、請求項9に記載の高分子化合物。

[化46]

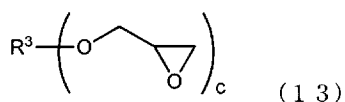


[請求項11] 2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基中のOH部位の水素原子の少なくとも一部がグリシジル基で置換されてなる、請求項5乃至請求項10のいずれか1項に記載の高分子化合物。

[請求項12] 請求項5乃至請求項11のいずれか1項に記載の高分子化合物とエポキシ化合物とを含む、組成物。

[請求項13] エポキシ化合物が一般式(13)で表される、請求項12に記載の組成物。

[化47]



式(13)中、 R^3 は、アルカン、芳香環または脂環から水素原子が1個離脱した1価の有機基であり、構造中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでいてもよく、水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

。cは1～4の整数である。

[請求項14] 請求項1 1に記載の高分子化合物のグリシジル基を架橋させてなる、硬化物。

[請求項15] 請求項1 2または請求項1 3に記載の組成物を架橋させてなる、硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/193(2006.01)i, C07C39/367(2006.01)i, C07C43/295(2006.01)i,
C08L63/00(2006.01)i, C08L67/03(2006.01)i

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)

C08G63/00-64/42

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 50-15258 B1 (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 03 June 1975 (03.06.1975), page 4, column 8, line 32 to page 5, column 9, line 15 & US 3634456 A	1-2
X	Basil S. Farah, Everett E. Gilbert, Morton Litt, Julian A. Otto, John P. Sibilia, Perhalo Ketones. VII. Phenolic Derivatives of the Perhaloacetones, Journal of Organic Chemistry, 1965.04, vol.30, no.4, pages 1003 to 1005	1
A	JP 2010-215904 A (Central Glass Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text & WO 2010/095678 A1 & EP 2395040 A1	1-15



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
28 August, 2012 (28.08.12)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063781

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 50-15258 B1 (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 03 June 1975 (03.06.1975), page 4, column 8, line 32 to page 5, column 9, line 15

Document 2: Basil S. Farah, Everett E. Gilbert, Morton Litt, Julian A. Otto, John P. Sibilia, Perhalo Ketones. VII. Phenolic Derivatives of the Perhaloacetones, Journal of Organic Chemistry, 1965.04, vol.30, no.4, pages 1003 to 1005

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063781

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Since the invention of claim 1 is deemed to be the invention disclosed in the documents 1 and 2 which are cited in this international search report, it is not considered that the invention of claim 1 has a special technical feature.

Therefore, it is not considered that the inventions of claims 1-15 are relevant to a group of inventions which are linked with one another by a same or corresponding special technical feature.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G63/193(2006.01)i, C07C39/367(2006.01)i, C07C43/295(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L67/03(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08G63/00-64/42

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CA/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
X	JP 50-15258 B1 (イー・アイ・デユボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 1975.06.03, 第4頁第8欄第32行-第5頁第9欄第15行 & US 3634456 A	1-2
X	Basil S. Farah, Everett E. Gilbert, Morton Litt, Julian A. Otto, John P. Sibilia, Perhalo Ketones. VII. Phenolic Derivatives of the Perhaloacetones, Journal of Organic Chemistry, 1965.04, 第30巻, 第4号, 第1003頁-第1005頁	1

☒ 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

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

鈴木 亨

4 J

3 5 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
A	JP 2010-215904 A (セントラル硝子株式会社) 2010.09.30, 全文 & W0 2010/095678 A1 & EP 2395040 A1	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

文献1: JP 50-15258 B1 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 1975. 06. 03, 第4頁第8欄第32行-第5頁第9欄第15行

文献2: Basil S. Farah, Everett E. Gilbert, Morton Litt, Julian A. Otto, John P. Sibilia, Perhalo Ketones. VII. Phenolic Derivatives of the Perhaloacetones, Journal of Organic Chemistry, 1965. 04, 第30巻, 第4号, 第1003頁-第1005頁

請求項1に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1、2に開示された発明と認められるので、請求項1に係る発明に、特別な技術的特徴が存するものとは認められない。

したがって、請求項1-15に係る発明は、同一のまたは対応する特別な技術的特徴で連関する一群の発明とは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。