

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4106095号
(P4106095)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月4日(2008.4.4)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C	69/653	(2006.01)	C07C	69/653
C07C	67/14	(2006.01)	C07C	67/14
C08F	20/24	(2006.01)	C08F	20/24
G02B	1/04	(2006.01)	G02B	1/04
G02B	6/12	(2006.01)	G02B	6/12

N

請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-543911
(86) (22) 出願日	平成10年3月23日(1998.3.23)
(65) 公表番号	特表2001-521519(P2001-521519A)
(43) 公表日	平成13年11月6日(2001.11.6)
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/005611
(87) 国際公開番号	W01998/046556
(87) 国際公開日	平成10年10月22日(1998.10.22)
審査請求日	平成17年3月4日(2005.3.4)
(31) 優先権主張番号	08/842,783
(32) 優先日	平成9年4月17日(1997.4.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	アライドシグナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州O 7 9 6 2-2 2 4 5, モーリスタウン, コロン ビア・ロード 1 0 1, ピー・オー・ボッ クス 2 2 4 5
(74) 代理人	弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	弁理士 今井 庄亮
(74) 代理人	弁理士 増井 忠式
(74) 代理人	弁理士 栗田 忠彦

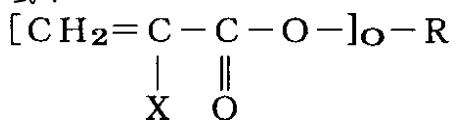
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光硬化性ハロフッ素化アクリレート類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 :



(式中、

○は2、3または4であり；XはH、F、CH₃もしくはC1であり；そしてRは
-CH₂R_FCH₂-、-CH₂R_FCH₂OCH₂CH₂CH₂-または



であり、

R_Fは- (CF₂CFX₁)_aCF₂-、- (CF₂CFX₁)_a(CF₂X₂CF₂)_b-、- (CF₂CFX₁)_a(CF₂CFX₂)_b-または- (CF₂CFX₁)_a(CH₂CY₁Y₂)_b(CF₂CFX₁)_cCF₂-であり、ここでX₁はC1またはBrであり；X₂はF、C1またはBrであり；Y₁およびY₂は各々独立にH、CH₃、F、C1もしくはBrであり；そしてa、bおよびcは各々独立に1から10の整数である。)

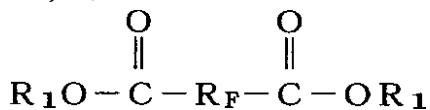
を有する光硬化性化合物。

【請求項 2】

10

20

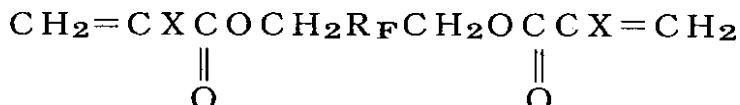
A) 式 :



の、-ジエステルを、式 $\text{HOCH}_2 - \text{R}_F - \text{CH}_2\text{OH}$ の、-ジオールを生成させるのに十分な条件下で AlH_3 を用いて還元し；次いで

B) 以下の a) 、 b) または c) のいずれかの工程を行うことを含んでなる、少なくとも一種のジ-、トリ-またはテトラ-アクリレートを製造する方法：

a) 工程 A によって製造された - ジオールを、式：

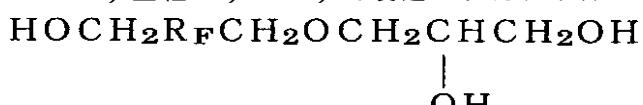


のジアクリレートを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の有機塩基と少なくとも一種の無水の非プロトン溶媒の存在下で、少なくとも一種のアクリロイルハライドと反応させる工程：

b) i) 工程 A によって製造された $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ を、該 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ の金属塩を生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の金属水酸化物塩基もしくは金属アルコキシド塩基と反応させ：次いで

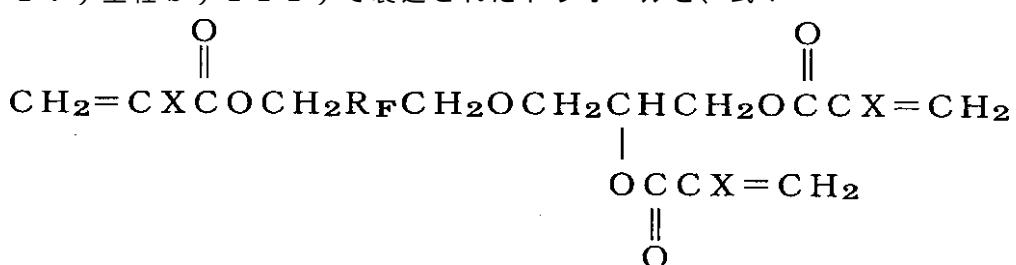
i i) 工程 b) i) で製造された金属塩を、該 - ジオールのアリルエーテルを生成させるのに十分な条件下で、金属塩 1 モル当量当たり 1 モル当量のハロゲン化アリルと反応させ：次いで

i i i) 工程 b) i i) で 製造されたアリルエーテルを、式：



のトリオールを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種のペルオキシ酸と反応させ：次いで

工程 b) iiii) で製造されたトリオールを、式：

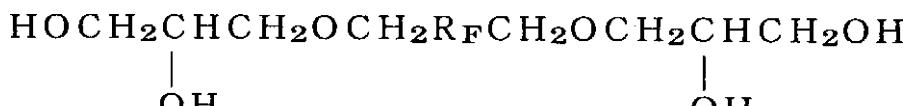


のトリアクリレートを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の有機塩基と少なくとも一種の無水の非プロトン溶媒の存在下で、少なくと一種のアクリロイルハライドと反応させる工程；

c) i) 工程 A によって製造された $\text{---}\text{ジオール}$ を、該 $\text{---}\text{ジオール}$ の金属塩を生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の金属水酸化物塩基もしくは金属アルコキシド塩基と反応させ；次いで

i i) 工程 c) i) で製造された金属塩を、該 α -ジオールのアリルエーテルを生成させるのに十分な条件下で、金属塩 1 モル当量当たり 2 モル当量のハロゲン化アリルと反応させ；次いで

i i i) 工程 c) i i) で製造されたアリルエーテルを、式：



のテトラオールを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種のペルオキシ酸と反応させた。次いで

10

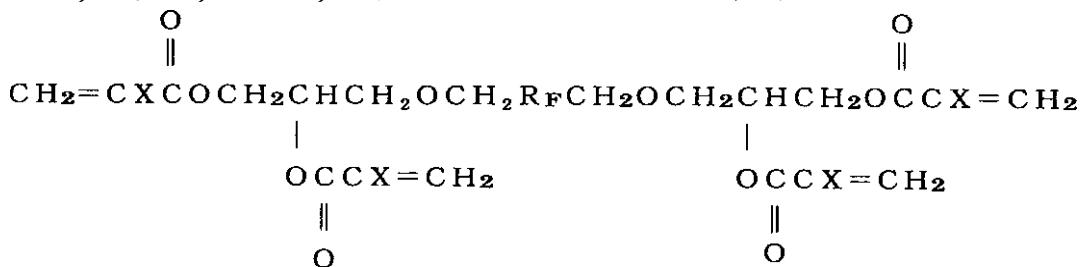
20

30

10

50

i v) 工程 c) i i i) で製造されたテトラオールを、式：



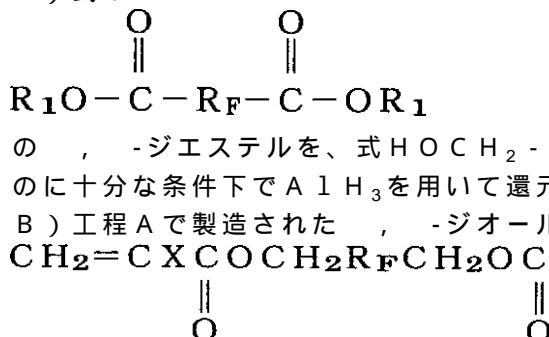
のテトラアクリレートを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の有機塩基と少なくとも一種の無水の非プロトン溶媒の存在下で、少なくとも一種のアクリロイルハライドと反応させる工程：但し、上記の式において、

R_1 は炭素原子数 1 から 10 の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基であり；

R_F は $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CFX}_2\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CF}_2\text{CFX}_2)_b\text{CF}_2-$ または $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CH}_2\text{CY}_1\text{Y}_2)_b(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_c\text{CF}_2-$ であり、ここで X_1 は Cl または Br であり； X_2 は F 、 Cl または Br であり； Y_1 および Y_2 は各々独立に H 、 CH_3 、 F 、 Cl もしくは Br であり； そして a 、 b および c は各々独立に 1 から 10 の整数である。

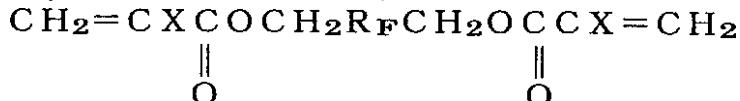
【請求項 3】

A) 式：



の $, -$ -ジエステルを、式 $\text{HOCH}_2-\text{R}_F-\text{CH}_2\text{OH}$ の $, -$ -ジオールを生成させるのに十分な条件下で AlH_3 を用いて還元し； 次いで

B) 工程 A で製造された $, -$ -ジオールを、式：



のジアクリレートを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の有機塩基と少なくとも一種の無水の非プロトン溶媒の存在下で、少なくとも一種のアクリロイルハライドと反応させる

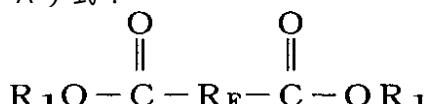
工程を含んでなる少なくとも一種のジアクリレートを製造する方法：但し、上記の式において、

R_1 は炭素原子数 1 から 10 の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基であり；

R_F は $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CFX}_2\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CF}_2\text{CFX}_2)_b\text{CF}_2-$ または $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CH}_2\text{CY}_1\text{Y}_2)_b(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_c\text{CF}_2-$ であり、ここで X_1 は Cl または Br であり； X_2 は F 、 Cl または Br であり； Y_1 および Y_2 は各々独立に H 、 CH_3 、 F 、 Cl もしくは Br であり； そして a 、 b および c は各々独立に 1 から 10 の整数である。

【請求項 4】

A) 式：



の $, -$ -ジエステルを、式 $\text{HOCH}_2-\text{R}_F-\text{CH}_2\text{OH}$ の $, -$ -ジオールを生成させるのに十分な条件下で AlH_3 を用いて還元し； 次いで

B) i) 工程 A によって製造された $, -$ -ジオールを、該 $, -$ -ジオールの金属塩を生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の金属水酸化物塩基もしくは金属アルコキシド塩基と反応させ； 次いで

i ii) 工程 i) で製造された金属塩を、該 $, -$ -ジオールのアリルエーテルを生成させ

10

20

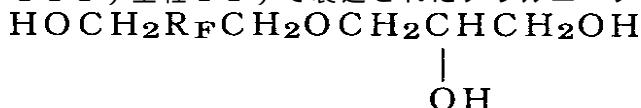
30

40

50

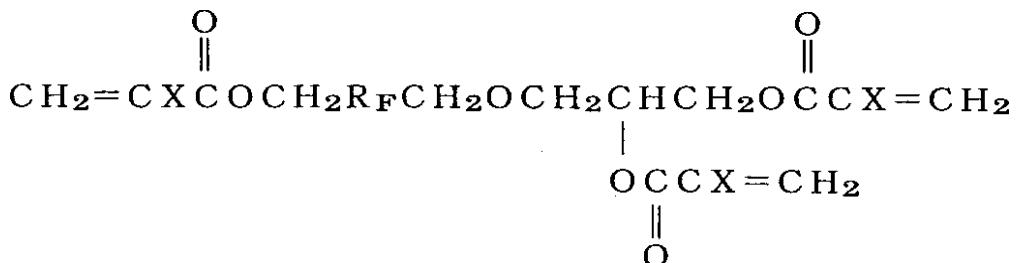
るのに十分な条件下で、金属塩 1 モル当量当たり 1 モル当量のハロゲン化アリルと反応させ；次いで

i i i) 工程 i i) で製造されたアリルエーテルを、式：



のトリオールを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種のペルオキシ酸と反応させ；次いで

i v) 工程 i i i) で製造されたトリオールを、式：



10

のトリアクリレートを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の有機塩基と少なくとも一種の無水の非プロトン溶媒の存在下で、少なくとも一種のアクリロイルハライドと反応させる

工程を含んでなる少なくとも一種のトリアクリレートを製造する方法：但し、上記の式において、

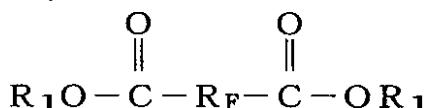
20

R₁ は炭素原子数 1 から 10 の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基であり；

R_F は - (C F₂ C F X₁)_a C F₂ - 、 - (C F₂ C F X₁)_a (C F X₂ C F₂)_b - 、 - (C F₂ C F X₁)_a (C F₂ C F X₂)_b C F₂ - または - (C F₂ C F X₁)_a (C H₂ C Y₁ Y₂)_b (C F₂ C F X₁)_c C F₂ - であり、ここで X₁ は C₁ または B_r であり； X₂ は F、 C₁ または B_r であり； Y₁ および Y₂ は各々独立に H、 C H₃、 F、 C₁ もしくは B_r であり；そして a、 b および c は各々独立に 1 から 10 の整数である。

【請求項 5】

A) 式：



30

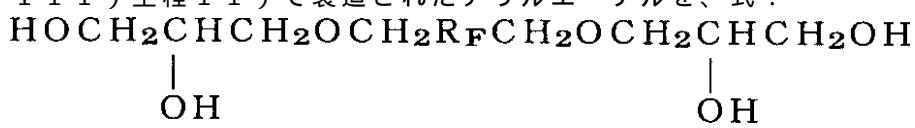
の 1 -ジエステルを、式 H O C H₂ - R_F - C H₂ O H の 1 -ジオールを生成させるのに十分な条件下で A₁ H₃ を用いて還元し；次いで

B) i) 工程 A によって製造された 1 -ジオールを、該 1 -ジオールの金属塩を生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の金属水酸化物塩基もしくは金属アルコキシド塩基と反応させ；次いで

i i) 工程 i) で製造された金属塩を、該 1 -ジオールのアリルエーテルを生成させるのに十分な条件下で、金属塩 1 モル当量当たり 2 モル当量のハロゲン化アリルと反応させ；次いで

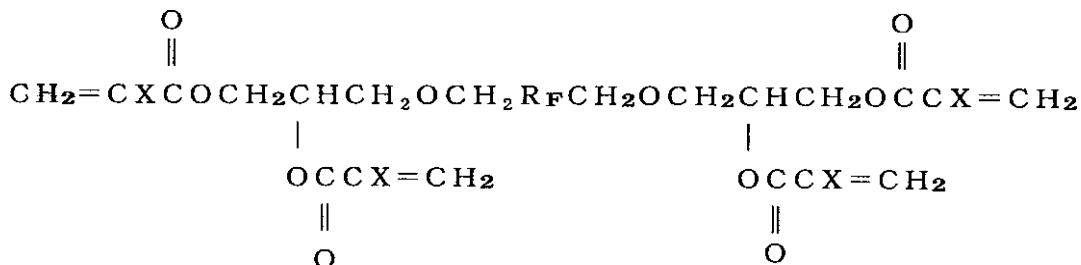
40

i i i) 工程 i i) で製造されたアリルエーテルを、式：



のテトラオールを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種のペルオキシ酸と反応させ；次いで

i v) 工程 i i i) で製造されたテトラオールを、式：



のテトラアクリレートを生成させるのに十分な条件下で、少なくとも一種の有機塩基と少なくとも一種の無水の非プロトン溶媒の存在下で、少なくとも一種のアクリロイルハライドと反応させる

10

工程を含んでなる少なくとも一種のテトラアクリレートを製造する方法：但し、上記の式において、

R_1 は炭素原子数1から10の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基であり；

R_F は- $(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a\text{CF}_2$ -、- $(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CFX}_2\text{CF}_2)_b$ -、- $(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CF}_2\text{CFX}_2)_b\text{CF}_2$ -または- $(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CH}_2\text{CY}_1\text{Y}_2)_b(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_c\text{CF}_2$ -であり、ここで X_1 はC1またはBrであり； X_2 はF、C1またはBrであり； Y_1 および Y_2 は各々独立にH、 CH_3 、F、C1もしくはBrであり；そしてa、bおよびcは各々独立に1から10の整数である。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

20

本発明は、新規なクラスのハロフッ素化アクリレート類、さらに詳しくは両端にアクリレート官能基を有するクロロフッ素化アルキレン部位により特徴付けられるクロロフッ素化あるいはブロモフッ素化アクリレート類に関する。これらのクロロフッ素化あるいはブロモフッ素化アクリレート類は、光開始剤の存在下で、光導波路用材料として有用な透明な重合体に光硬化され得る。

過去10年間に光硬化工学の利用が急速に進展してきた。光硬化には、単量体の三次元網目構造への放射線誘起重合もしくは橋架けが含まれる。その重合機構はラジカル機構もしくはイオン機構のいずれかである。ラジカル開始重合が最も普通である。最も普通の光硬化系は、多官能性アクリレート系単量体とラジカル光開始剤とから成る。光硬化は、固体組成物への100%転化、短いサイクル（繰り返し）時間および所要空間と所要資本が限られていることなど、多くの利点を有している。

30

光硬化技術は、最近、プレーナ（p l a r n a r）導波路用に利用されている。B. M. MonroeおよびW. K. Smothers, in *Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications*, L. A. Hornak, ed., p. 145, Dekker, 1992を参照されたい。最も簡単な利用では、光硬化性組成物を基板に塗布し、そしてその基板上に（光透過性の）部分もしくは導波路部分を作るために、予め決められたパターン内に光を照射する。光硬化は、微細パターン（ $< 1 \mu\text{m}$ ）を光で直接記録することを可能にする。その基板とその基板の光透過性部分との屈折率の差は、光硬化性組成物またはその現像条件を調節することにより制御できる。

40

電気通信工業におけるその劇的な成長のために、光導波路および相互接続体（i n t e r c o n n e c t）用の光硬化性組成物を開発する需要が存在する。これらの用途で有用であるためには、この光硬化性組成物はその使用波長で高度に透明でなければならず、そして低い基礎吸収と小さい散乱損失を有していなければならない。残念ながら、光通信用に推奨される1300と1550nmの波長範囲の近-赤外領域では、常用の光硬化性材料は所要の透明性も低い基礎吸収損失も有していない。

近-赤外領域でのこの吸収損失は、常用のアクリレート系・フォトポリマー中の基本分子を構成するC-H結合の結合振動の高調波性に起因する。その吸収帯をより高波長側にシフトさせる一つの方法は、この常用の材料中の水素原子の全部ではないにしても、大半を重水素、フッ素および塩素のようなより重い元素で置換えることである。T. Kaino

50

, in Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications, L. A. Hornak 編, p. 1, Dekker, 1992 を参照されたい。水素原子をフッ素原子で置換することは、これら方法の中の最も容易な方法である。その重合体中のフッ素 / 水素の比を大きくすることにより、1300と1550 nmにおける光学損失を有意に減らすことができる事がこの技術分野で知られている。最近、数種のペルフッ素化ポリイミド重合体が、光通信に使用される波長にわたって、非常に低い吸収を有することが報告された。S. Ando, T. Matsuda および S. Sasaki, Chemtech, 1994-12, p. 20 を参照されたい。残念ながら、これらの材料は光硬化性でない。

10

米国特許第5,274,174号明細書には、ペルフルオロ鎖もしくはペルフルオロポリエーテル鎖を有するジアクリレート類のような、低い基礎吸収損失を有する特定のフッ素化単量体を含んでなる新しいクラスの光硬化性組成物が開示されている。それ故、これらの材料を含む光硬化性の系から光学損失の小さい相互接続体を作ることが可能である。

しかし、重合体構造中におけるフッ素置換は、その重合体の物理的性質に幾つかの他のあまり望ましくない変化をも誘起する。このような変化の一つは屈折率の低下である。高度にフッ素化されたアクリレート系フォトポリマーの場合、そのH / Fモル比が0.25に達すると、その屈折率が1.32程度に低下する。光相互接続体用途では、光の損失を避けるために、プレーナ光導波路のコアの屈折率は光ファイバーの屈折率（一般に1.45）に近いか、好ましくは同じであることが重要である。重合体中でのフッ素置換のもう一つ問題は、得られるフォトポリマー薄膜の表面エネルギーが減少して、基板などの他の材料へのその接着性が低下することである。

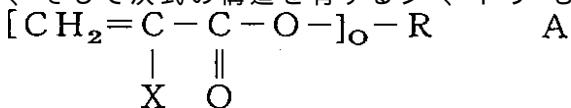
20

光導波路および光相互接続体用途での使用波長でのフォトポリマーの屈折率を正確に制御し、そして微調整できることも重要である。好ましい屈折率は、異なる屈折率を有する複数の光硬化性単量体を混合することにより作ることができる。常用の光硬化性単量体から作られる大半のフォトポリマーは、1.45-1.55の範囲の屈折率を有している。その用途に依存して、フォトポリマーの屈折率をより小さくすることが望まれることが多い。これを行う一つの方法は、屈折率の小さいフッ素化単量体を常用の炭化水素系単量体と混合することである。残念ながら、これは異なる単量体系の非相溶性と不溶性のために達成するのが困難である。かくして、(i) 近赤外領域での光学損失が小さく、(ii) 在來の光ファイバーに近い屈折率を有し；そして(iii) 常用の炭化水素系単量体と高度にフッ素化された単量体との両方と相溶性である光硬化性組成物に対する需要が存在する。

30

発明の説明

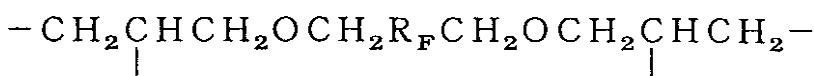
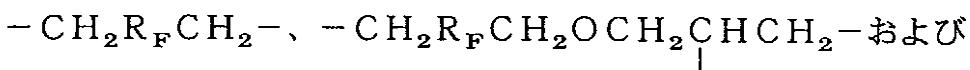
本発明の光硬化性単量体は、クロロフッ素化あるいはブロモフッ素化アルキレン鎖を含み、そして次式の構造を有するジ-、トリ-もしくはテトラ-アクリレートである：



但し、上記の式において、

o は 2 から 4 の整数であり； X は H 、 F 、 CH_3 もしくは C_1 であり、好ましくは H もしくは C_1 であり；

R は



であり、そして

R_F は $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CFX}_2\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CF}_2\text{CFX}_2)_b\text{CF}_2-$ および $-(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_a(\text{CH}_2\text{CY}_1\text{Y}_2)_b(\text{CF}_2\text{CFX}_1)_c\text{CF}_2-$ であり、ここで X_1 は C_1 または Br であり； X_2 は F 、 C_1 ま

40

50

たはBrであり；Y₁およびY₂は同一もしくは異なるものであって、H、CH₃、F、C₁もしくはBrであり；そしてa、bおよびcは同一もしくは異なるものであって、1-10、好ましくは1-7の整数である。

好ましい態様では、上述の単量体は、クロロトリフルオロエチレンまたはプロモトリフルオロエチレン繰返単位と少なくとも二つの末端アクリレート基を含んでなるクロロフッ素化またはプロモフッ素化アルキレン鎖を含んでいる。

これらの単量体は、それらの固有の炭素-水素結合による吸収を大きく減らすように、常用の光硬化性単量体よりはるかに少ない水素しか含んでいない。さらに、その分子に塩素または臭素原子を導入すると、その単量体の屈折率に及ぼすフッ素の効果が相殺され、約1.40-1.48の間の屈折率を有する材料が得られる。その結果、本発明の単量体は1300-1550 nmの波長領域での光学的用途に特に有用である。これらの単量体は、常用の炭化水素系単量体および高度にフッ素化された単量体の両方と相溶性もある。この相溶性により、これらの光硬化性単量体を含む光硬化性組成物の屈折率および他の物理的性質を微調整することが可能になる。

第2の態様では、本発明は、少なくとも一種の本発明の光硬化性単量体と光開始剤を含んでなる光硬化性組成物に関する。

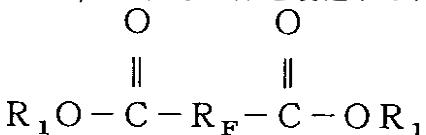
もう一つの態様では、本発明は、a) 本発明の光硬化性単量体と光開始剤を含んでなる光硬化性組成物の薄膜を基板上に塗布する工程；b) 該組成物をその基板上に露光された領域と露光されない領域が生成するのに十分な化学線に像様露光する工程、およびc) その組成物の露光しなかった部分を除去する工程を含んでなる、光透過性領域を含んでいる光学デバイスを製造する方法に関する。

さらにもう一つの態様では、本発明は、光透過性領域が本発明の光硬化性組成物を含んでなる、その光透過性領域を含んでなる光学デバイスに関する。

さらにもう一つの態様では、本発明は、式：



の，-ジオールを製造する方法に関し、その方法は、式：

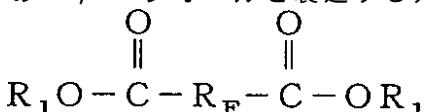


の，-ジエステルを、その，-ジオールを生成させるのに十分な条件下で水素化アルミニウムと反応させることを含んでなる。

さらにもう一つの態様では、本発明は、式：



の，-ジオールを製造する方法に関し、その方法は、式：



の，-ジエステルを、その，-ジオールを生成させるのに十分な条件下で水素化アルミニウムと反応させることを含んでなる。

但し、上記の式において、

R₁は炭素原子数1から約10の直鎖もしくは分岐アルキル基であり；そして

R_Fは-(CF₂CFX₁)_aCF₂-、-(CF₂CFX₁)_a(CF₂CFX₂)_b-、-(CF₂CFX₁)_a(CF₂CFX₂)_bCF₂-および-(CF₂CFX₁)_a(CH₂CY₁Y₂)_b(CF₂CFX₁)_cCF₂-であり、ここでX₁、X₂はC₁またはBrであり；X₂はF、C₁またはBrであり；Y₁およびY₂は各々独立に同一もしくは異なるものであって、H、CH₃、F、C₁もしくはBrであり；そしてa、bおよびcは各々独立に同一もしくは異なるものであって、1から約10の整数である。

本発明の光硬化性単量体は、全て、この技術分野で知られている方法を用いて、または修正、適合させて造ることができる。クロロフッ素化骨格を有する一定の，-ジオールの

10

20

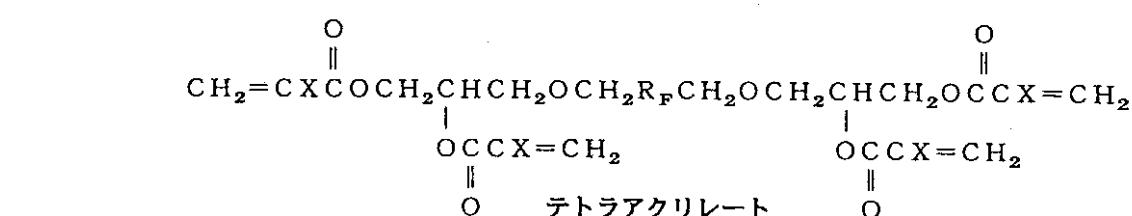
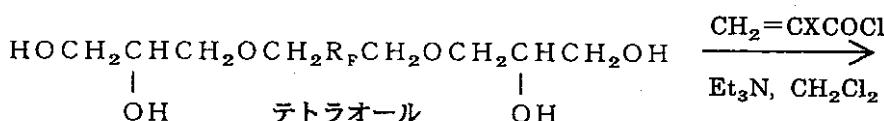
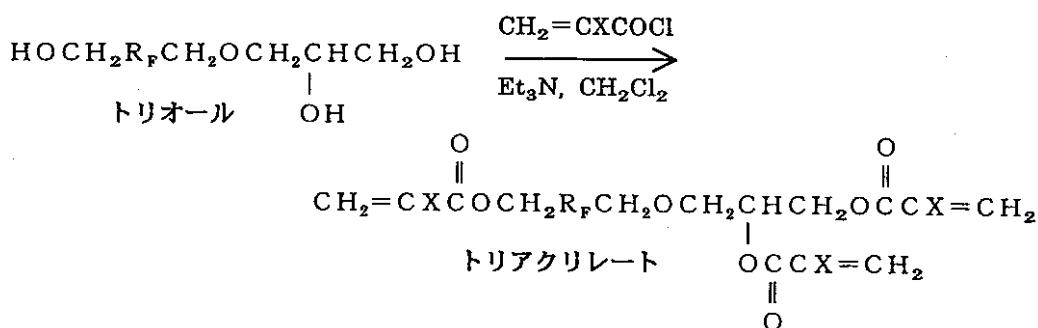
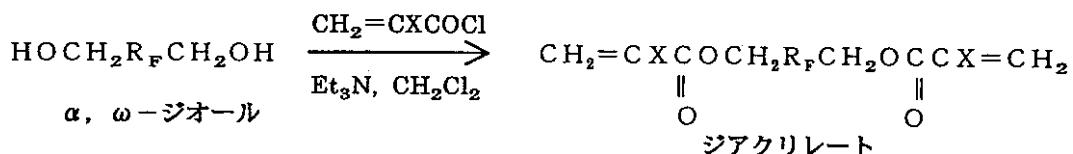
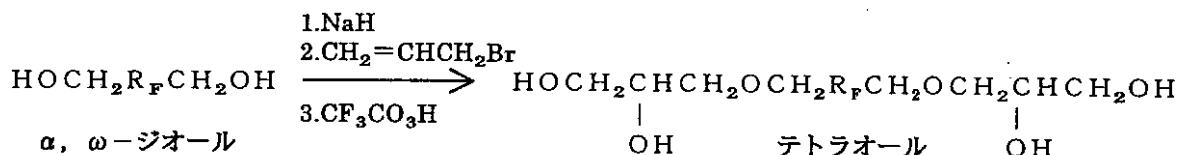
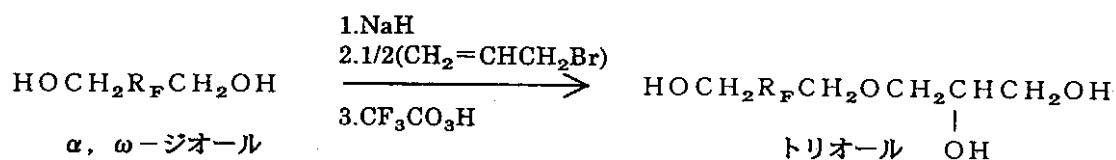
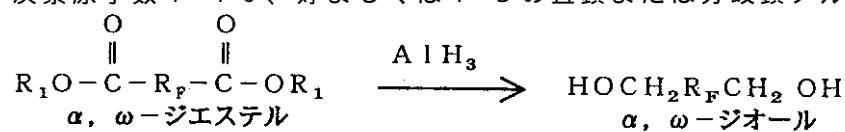
30

40

50

合成法が知られている。B. Boutevin, A. RousseauおよびD. BoscのJour. Polym. Sci. Part A、Polym. Chem., 30, 1279, 1993; B. Boutevin, A. RousseauおよびD. BoscのFiber and Integrated Optics, 13, 309, 1994; 並びにB. BoutevinおよびY. Pietrasanta, European Polym. Jour., 12, p. 231, 1976を参照されたい。

本発明の光硬化性单量体は、下記にアウトラインが示される一般反応式に従って合成される。但し、下記の反応式において、R_FおよびXは上記で述べた意味を持ち、そしてR₁は炭素原子数1-10、好ましくは1-3の直鎖または分岐鎖アルキル基である。



-ジエステルの合成

-ジエステルの合成法はこの技術分野で知られている。このジエステルは、例えば水素化リチウムアルミニウムを用いてハロトリフルオロエチレン单量体の適切なテロマーを還元することにより合成することができる。適したハロトリフルオロエチレン单量体の例に、クロロトリフルオロエチレン（あるいはブロモトリフルオロエチレン）単独、また

10

20

30

40

50

はプロモトリフルオロエチレン（あるいはクロロトリフルオロエチレン）、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレンおよびプロピレンのような他のビニル単量体との混合物である。米国特許第2,806,865号および同第2,806,866号明細書に、クロロトリフルオロエチレン単量体単位から構成されるクロロフッ素化アルキレン鎖を有する、-ジエステルの合成が記載されている。

上記で考察された従来技術の方法では、-ジエステル中の塩素および臭素が部分的に水素に還元されるので、-ジオール類の混合物が生成する。本出願人は、水素化アルミニウム系還元剤を使用することにより、予想に反して純粋な（混合物でない）-ジオールを得ることができることを見いだした。後記の実施例1と実施例2-4を比較されたい。10

トリオール類およびテトラオール類の合成

上記-ジオール類は、この技術分野で知られている方法によりトリオール類およびテトラオール類に変えることができる。例えば、-トリオールは、-ジオールを金属水酸化物塩基もしくは金属アルコキシド塩基と反応させて、-ジオールの金属塩を生成させ；この金属塩をハロゲン化アリルと反応させて、-ジオールのアリルエーテルを生成させ、最後にそのアリルエーテルをペルオキシ酸と反応させて、-トリオールを生成させることによって得ることができる。Turri, S.; Scicchitano, M. および Tonelli, C., *Jour. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1966, 34, p. 3263 を参照されたい。20

ジ-、トリ-およびテトラ-アクリレート類の合成

ジ-、トリ-およびテトラ-アクリレート類も、この技術分野で知られている方法により合成することができる。例えば、本発明のトリアクリレートは、上記のトリオールを、有機塩基と無水の非プロトン溶媒の存在下で、アクリロイルハライドと反応させることにより合成することができる。

上記の光硬化性単量体に加えて、この技術分野で知られている他の光硬化性化合物も本発明の光硬化性組成物に混和することができる。これら化合物に、少なくとも一つの末端エチレン系不飽和基を含み、そして連鎖成長付加重合反応を開始するフリーラジカルによって高分子量重合体を生成させることができる単量体、オリゴマーおよび重合体がある。30

適した単量体に、限定する訳けではないが、エーテル類、およびアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類および部分エステル類；約2から約30個の炭素原子を含む芳香族および脂肪族ポリオール類；並びに約5から約6個の環炭素原子を含む脂環式ポリオール類がある。これらのクラス内の化合物の特定の例は、エチレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、ヘキサンジアクリレートおよびジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレート、ジペンタエリトリトール・ペンタアクリレート、ペンタエリトリトール・トリアクリレートおよびトリメタクリレート、アルコキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートおよびジメタクリレート（例えば、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートおよびジメタクリレート）、プロポキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートおよびジメタクリレート、エトキシ化ヘキサフルオロビスフェノール-Aジアクリレートおよびジメタクリレート、並びに上記化合物の混合物である。推奨される単量体に多官能性アリールアクリレート類およびメタクリレート類がある。さらに好ましいアリールアクリレート単量体に、ビスフェノール-A構造を基体とするジ、トリおよびテトラアクリレートおよびメタクリレートがある。最も好ましいアリールアクリレート単量体は、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートおよびジメタクリレート並びにエトキシ化ヘキサフルオロビスフェノール-Aジアクリレートおよびジメタクリレートのようなアルコキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートおよびジメタクリレートである。40

適したオリゴマーに、限定する訳けではないが、エポキシアクリレートオリゴマー類、脂

肪族および芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー類、ポリエステルアクリレートオリゴマー類およびアクリル化アクリル系オリゴマー類がある。[ラドキュア社 (R a d c u r e) のエバーカリル (E b e r c r y l) 600 のような]エポキシアクリレートオリゴマーが推奨される。

適した重合体に、限定する訳けではないが、アクリル化ポリビニルアルコール、ポリエステル・アクリレート類およびメタクリレート類、アクリル化およびメタクリル化スチレン-マレイン酸共重合体がある。サートマー社 (S a r t o m e r) から販売されているサーボックス (S a r b o x) S R - 4 5 4 のようなアクリル化スチレン-マレイン酸共重合体が推奨される。

本発明の光硬化性成分は、光硬化性单量体Aと、場合により上記の他の光硬化性化合物を含んでなる。この光硬化性成分は、十分な化学線に露光すると、光硬化して画像を差別化するのに十分な量で存在する。この光硬化性成分の光硬化性組成物中における量は、広い範囲で変えることができる。典型的には、光硬化性成分は、組成物全体に対して約 35 から約 99 重量% の量で存在する。好ましい一つの態様では、光硬化性成分は組成物全体の中に約 80 から約 99 重量%、さらに好ましくは約 95 から約 99 重量% の量で存在する。单量体A - 対 - 他の光硬化性化合物の重量比は、約 1 : 9 から約 9 : 1 の範囲で変えることができる。好ましくは、その重量比は約 1 : 1 から約 9 : 1 の範囲である。

光硬化性組成物は、重合を誘起する能力のある活性化された種を光分解で生成させる少なくとも一種の光開始剤を含んでなる。アクリレート類もしくはメタクリレート類の重合に有用であることが知られている任意の光開始剤が、本発明の光硬化性組成物中で用いることができる。適した光開始剤に、ベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、フェナントラキノン、2, 3-ジクロロナフトキノン、ベンジルジメチルケタールおよび他の芳香族ケトン類（例えば、ベンゾイン）のような芳香族ケトン誘導体、ベンゾイン・メチルエーテル、ベンゾイン・エチルエーテル、ベンゾイン・イソブチルエーテルおよびベンゾイン・フェニルエーテルのようなベンゾインエーテル類がある。好ましい光開始剤に、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン [イルガキュア (I r g a c u r e) 184]、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾジメチル・ケタール (イルガキュア 651)、-ジエチルオキシ・アセトフェノン、-ジメチルオキシ-ヒドロキシアセトフェノン [ダロキュア (D a r o c u r) 1173]、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン (ダロキュア 2959)、2-メチル-1-[4-メチルチオフェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン (イルガキュア 907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン (イルガキュア 369)、ポリ {1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン} [エサキュア (E s a c u r e) K I P]、[4-(4-メチルフェニルチオ)-フェニル]フェニルメタノン [クワントキュア (Q u a n t a c u r e) B M S] およびジ-カンファーキノンがある。最も好ましい光開始剤は、照射時に黄変する傾向のない開始剤である。このような光開始剤に、ベンゾジメチル・ケタール (イルガキュア 651)、-ジメチルオキシ-ヒドロキシアセトフェノン (ダロキュア 1173)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン (イルガキュア 184) および 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン (ダロキュア-2959) がある。

光開始剤は、十分な化学線に露光すると、その光硬化性化合物の光重合を誘起するのに十分な量で存在する。光開始剤は、光硬化性組成物の総重量を基に約 0.01 から約 10 重量%、好ましくは約 0.1 から約 6 重量%、最も好ましくは約 0.5 から約 4 重量% である。

本発明の光硬化性組成物には、それが用いられる用途に依存して、場合により様々な添加剤も加え得る。場合によって追加されるこれら添加剤の例に、酸化防止剤、光安定剤、体積膨張剤、充填材（例えばシリカおよびガラス球）、染料、ラジカル捕捉剤、コントラスト強調剤および紫外線吸収剤がある。酸化防止剤に、フェノール類、特にチバ-ガイギー

10

20

30

40

50

社 (Ciba - Geigy) からのイルガノックス (Irganox) 1010 を含めてヒンダード・フェノール類；スルフィド類；有機ホウ素化合物；有機リン化合物；およびチバ-ガイギー社からイルガノックス 1098 という商標名で入手できる N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナムアミド) のような化合物がある。光安定化剤、さらに詳しくはヒンダード・アミン系光安定化剤に、限定する訳けではないが、サイテック・インダストリーズ社 (Cytotec Industries) からシアソープ (Cya sorb) UV 3346 という商標名で入手できるポリ [(6-ヘキサメチレン [2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ)] がある。体積膨張性化合物に、ベイリーの単量体 (Bailey's monomer) として知られているら旋状単量体のような物質がある。適した染料にメチレングリーン、メチレンブルーおよび同様の染料がある。適したラジカル捕捉剤に、酸素、ヒンダードアミン系光安定化剤、ヒンダードフェノール類および 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ・ラジカル (TEMPO) がある。適したコントラスト強調剤に他のラジカル捕捉剤がある。紫外線吸収剤にベンゾトリアゾール類およびヒドロキシベンゾフェノンがある。これらの添加剤は、本発明の組成物の総重量を基に約 0 から約 6 %、好ましくは約 0.1 % から約 1 % の量で含めることができる。好ましくは、光硬化性組成物の全成分は、他の一種もしくは二種以上の成分との混合物であり、そしてさらに好ましくは実質的に均一な混合物である。

本発明の光硬化性組成物は、光学デバイスの光透過性素子の製作に用いることができる。このようなデバイスの代表的な例は、プレナー光学スラブ導波路、チャネル光導波路、リブ付き導波路、光学カップラーおよびスプリッターである。本発明の光硬化性組成物は、ネガ型フォトレジストおよび印刷板のような他のリソグラフィー素子の作製にも用いることができる。本発明の一つの好ましい態様では、光硬化性組成物は光透過性素子を含む基板を含んでなる導波路の製造に用いられる。このような導波路は、適した基板の表面に本発明の光硬化性組成物の薄膜を塗布することにより作製される。この薄膜は、スピニング法、浸漬コーティング法、スロットコーティング法、ローラコーティング法、ドクターブレーディング法および蒸着法のような、この技術分野で知られている任意の方法で形成することができる。

基板は、シリコン、酸化ケイ素およびヒ化ガリウムのような半導体材料を含めて、材料上に導波路を形成させることができ任意の材料であることができる。基板上の光透過領域がその基板の屈折率より小さい屈折率を有する光硬化性材料から作られなければならない場合には、その基板より小さい屈折率を有する中間緩衝層を、その光硬化性組成物を付加する前に、その基板上に塗布しなければならない。さもないと、導波路中の光損失が許容できない程になる。適した緩衝層は、半導体酸化物、屈折率のより小さい重合体もしくは二酸化ケイ素をスピニング (spinning) したガラス材料から作られる。

光硬化性組成物の薄膜を基板上に塗布してから、光透過領域を正確に描く (define a site) ために、その薄膜に方向を決めて化学線を当てる。即ち、その光透過性デバイスの位置と寸法は、その基板上の薄膜表面における化学線照射のパターンによって決まる。本発明のフォトポリマーは、普通、この光硬化性組成物を十分な化学線に露光することにより調製される。本発明の目的で、“十分な化学線”とは、光硬化性組成物中で、希望する程度の重合作用を生ぜしめるのに必要な波長、強さおよび継続時間の光エネルギーを意味する。適した化学線源に、可視、紫外もしくは赤外スペクトル領域の光、さらに電子ビーム、イオンもしくは中性子ビーム、または X 線である。放射線は、非コヒーレント光でも、またはレーザーからの光のようなコヒーレント光でもよい。化学線源、露光方法、時間、波長および強さは、希望する重合の程度、フォトポリマーの屈折率、およびこの技術分野の当業者に知られている他のファクターに依存して広い範囲で変えることができる。これらファクターの選択と最適化は、この技術分野の当業者には良く知られている。

この光化学的励起は、加工前に、普通に遭遇する放射線 (例えば、室内光) の露光では、その重合性材料が早期に重合しないように、比較的短い波長 (即ち、高いエネルギー) の放射線で行われるのが好ましい。本発明の光硬化性組成物を重合するのに必要なエネルギー

一は、一般に、約0.1秒から約5分の範囲の典型的な露光時間で約5mW/cm²から約100mW/cm²の範囲である。

光硬化性組成物が重合されて基板表面上に予め決められたパターンを形成してから、このパターンは、次いで、非画像領域を除去するために現像される。その非照射組成物を溶媒で急激に洗い流すような任意、常用の方法が用い得る。適した溶媒にアルコール類およびケトン類のような極性溶媒がある。最も推奨される溶媒はアセトン、メタノール、テトラヒドロフランおよび酢酸エチルである。

以下の非限定的実施例は、本発明を例示するのに役立つであろう。

実施例1. $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, -ジエステルの合成と水素化アルミニウムによる還元

A. $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の合成

225部の $\text{CCl}_3(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{Br}$ に、50%の三酸化硫黄を含む290部の発煙硫酸を加えた。この混合物を攪拌し、そして室温から170まで徐々に加熱した。この混合物をその温度に6時間保持し、次いで0まで冷却した。この冷却後に、その混合物に240部のメタノールを滴下した。次いで、この溶液を2時間、150に昇温、加熱し、室温まで冷却し、そして200部の氷水に注いだ。次いで、この溶液をエーテルで抽出し、その後そのエーテル層を蒸発させた（“エーテル・ワークアップ”）。次いで、この溶液を蒸留して133部のジメチルエステル： $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ （収率81%）を得た。この生成物の特性化の結果は指示構造と一致した。

B. 水素化アルミニウムによる $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ への還元

LiAlH_4 の1.04M-テトラヒドロフラン溶液310部を、0において窒素下で攪拌した。この溶液に17.8部の100%硫酸を徐々に添加した。この溶液を室温でさらに一時間攪拌した。硫酸リチウムの沈殿を沈降させてから、 AlH_3 の透明な上澄液240部（0.91M）を捕集した。この AlH_3 溶液240部に、0で攪拌しながら、上記で合成したジエステル33.7部を450部のテトラヒドロフランに溶かした溶液を徐々に添加した。 AlH_3 対 $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ のモル比は2.6:1であった。1時間後、過剰の AlH_3 を、テトラヒドロフランと水との1:1混合物20部を用いて注意深く加水分解した。エーテル・ワークアップおよび蒸留を行うと、28部のジオール $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が得られた（定量的）。この生成物の特性化の結果は指示構造と一致する。

実施例2. 水素化アルミニウムリチウムによる $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, -ジエステルの還元

LiAlH_4 の1.04M-テトラヒドロフラン溶液180部を、0において窒素下で攪拌した。この溶液に30部のジエステル $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ を450部のテトラヒドロフランに溶かした溶液を徐々に添加した。 LiAlH_4 対ジエステルの比は2.6:1であった。1時間後に、過剰の水素化物を、テトラヒドロフランと水の1:1混合物20部を用いて注意深く加水分解した。エーテル・ワークアップ後に25部の粗生成物が得られた。GC-MS分析により、この粗生成物は3つの主生成物、即ちエステル基だけが還元されている目標のジオール $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；一個の塩素原子が還元されている $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ジオールおよび両塩素原子が還元されている $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ の混合物であることが同定された。これらの生成物は、それぞれ、60:35:5の比で生成していた。

実施例3. 水素化アルミニウムリチウム-塩化アルミニウム錯体による $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, -ジエステルの還元

LiAlH_4 の1.04M-テトラヒドロフラン溶液165部を、0において窒素下で攪拌した。この溶液に22部の無水塩化アルミニウム徐々に添加した。この混合物を1時間攪拌した。次いで、30部のジエステル $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

10

20

30

40

50

CH_3 を450部のテトラヒドロフランに溶かした溶液を徐々に添加した。 LiAlH_4 : AlCl_3 : $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ のモル比は、それぞれ2.2 : 2.2 : 1であった。GC-MS分析により、この粗生成物中に塩素が還元されたジオールが存在することが確認された。

実施例4. ホウ水素化ナトリウムによる $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の還元

30部のジエステル $\text{CH}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ を450部のテトラヒドロフランに溶かした攪拌されている溶液に、窒素下、0でホウ水素化ナトリウムの0.5M-2-メトキシエチルエーテル溶液150部を徐々に添加した。 NaBH_4 : $\text{H}_3\text{OC(O)(CF}_2\text{CFC1)}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ のモル比は2.0 : 1であったGC-MS分析により、この粗生成物中に塩素が還元されたジオールが存在することが確認された。

実施例1-4の結果を下の表1に示した。

表1

実施例:	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
還元剤 (RA) *	AlH_3	LiAlH_4	LiAlH_4	NaBH_4
				AlCl_3
RA : ジエステル比				
理論値	1.5:1	2:1	2:1	2:1
使用値	2.6:1	2.5:1	2.2:1	2:1
塩素の還元	-	+	+	+

* : 全ての実験はTHF中、0℃で行なわれた。

この結果は、水素化アルミニウムは、それが過剰に存在しても、その還元されたジオール中の塩素原子を還元していないことを示している。

実施例5. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ ジアクリレートの合成

80部の実施例1で合成されたジオールを、56.3部のトリエチルアミンおよび100部の塩化メチレンと混合し、そして0まで冷却した。この溶液に、100部の塩化メチレンに溶かした50部の新しく蒸留されたアクリロイルクロリドを、窒素下、攪拌しながら徐々に添加した。添加後、この混合物をさらに24時間攪拌し、その温度を常温に戻した。この混合物を水で処理し、そしてエチルエーテルでワークアップした。この粗生成物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィー[メルク(Merk) #60]により、酢酸エチルとヘキサンとの混合物で展開して精製した。28部の精製ジアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ を得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

$^{19}\text{F-NMR}$ [(CF_3COOH), ppm] : 31.1 (2F), 35.5 (4F) および 53.6 (2F); $^1\text{H-NMR}$ [, ppm] : 4.66 (t, 4H), 6.13 (ABX, 6H); 質量スペクトル : 454 (M^+ , 0.35%), 452 (M^+ , 0.57%), 426 ([M-CO または $\text{M-C}_2\text{H}_4$] $^+$, 0.42%), 424 ([M-CO または $\text{M-C}_2\text{H}_4$] $^+$, 0.63%), 383 ([$\text{M-CH}_2=\text{CHCO}_2$] $^+$, 0.21%), 381 ([$\text{M-CH}_2=\text{CHCO}_2$] $^+$, 0.31%), 85 ([$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2$] $^+$, 5.13%), 55 ([$\text{CH}_2=\text{CHCO}$] $^+$, 100%); IR [フィルム, cm^{-1}] : 2982 (w), 1747 (vs), 1637 (m), 1412 (vs), 1299 (s), 1262 (s), 1165 (vs), 1110 (s), 974 (s), 806 (m)。

実施例 6 . $\text{CH}_2 = \text{CC1CO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CC1} = \text{CH}_2$, C1-ジアクリレート の合成

上記実施例 5 に示した方法に従って、以下の物質を反応させた：44.5部の実施例 1 で合成されたジオール、31.3部のトリエチルアミン、14部の-クロロアクリロイルクロリドおよび100部の塩化メチレン。31部の $\text{CH}_2 = \text{CC1CO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CC1} = \text{CH}_2$ が得られた。その特性化の結果は指示構造と一致する。

実施例 7 . $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH} = \text{CH}_2$ ジアクリレート の合成

前記実施例 5 に示した方法に従って、以下の原料を反応させた：93部の（実施例 1 で合成された）ジオール： $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、54部のトリエチルアミン、61部のアクリロイルクロリドおよび250部の塩化メチレン。22部の純粋なジアクリレート： $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH} = \text{CH}_2$ が得られた。その特性化の結果は指示構造と一致する。¹⁹F-NMR [(CF₂COOH), ppm] : 29.5 ~ 32.0 (m, 2F), 36.0 (s, 4F), 49.6 ~ 55.0 (m, 4F); ¹H-NMR [, ppm] 4.6 (t, J = 13.6 Hz, 4H), 6.1 (ABXシステム, 6H); MS : 684 (M⁺, 0.25), 576 ([HOCH₂(CF₂CFC1)₄CF₂CH₂OH]⁺, 1.60) 460 ([HOCH₂(CF₂CFC1)₃CF₂CH₂OH]⁺, 1.67), 433 ([CH₂ = CHCO₂CH₂(CF₂CFC1)₃]⁺), 344 ([HOCH₂(CF₂CFC1)₂CF₂CH₂OH]⁺, 0.71), 317 ([CH₂ = CHCO₂CH₂(CF₂CFC1)₂]⁺, 0.24), 135 ([CH₂ = CHCO₂CF₂]⁺, 4.93), 85 ([CH₂ = CHCO₂CH₂]⁺, 7.13), 55 ([CH₂ = CHCO]⁺, 100); IR [フィルム, cm⁻¹] : 2983 (w), 1748 (vs), 1637 (m), 1411 (vs), 1261 (s), 1165 (vs), 1122 (vs), 971 (vs), 806 (s)。

実施例 8 . [CH₂ = CHCO₂CH₂(CF₂CFC1)₂-] ₂ジアクリレートの合成

A . $\text{C1}_3\text{CCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CFC1CFC1CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CC1}_3$ (- , - ジエステルの前駆体) の合成

86部の酢酸無水物、105部のジクロロメタン、12.7部の粒状亜鉛および81.8部の $\text{C1}_3\text{C}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{Br}$ の混合物を、45で2時間攪拌した。この混合物から未反応の亜鉛を除去し、そして40部の水を添加した。次いで、3N-H₂SO₄50部を滴下してその酢酸無水物を加水分解し、そしてこの混合物を炭酸ナトリウム水溶液で洗い、エーテルでワークアップし、次いで蒸留した。13.7部の未反応の $\text{C1}_3\text{C}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{Br}$ および44.1部の残留物は、相対強度1:6の二つのGCピークを示した。次いで、この残留物を、125部の1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンを含む石英管に移した。その管に室温においてUVランプで照射しながら、その混合物を通して塩素ガスを4時間吹込んだ。溶媒を除去し、そして分別蒸留すると、44.5部の単一カップリング生成物： $\text{C1}_3\text{CCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CFC1CFC1CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CC1}_3$ が得られた。¹⁹F-NMR [CF₃COOH, ppm] : 17.3-29.2 (8F), 41.0-48.6 (4F)。

B . $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2$ - (CFC1CF₂)₂CF₂CO₂CH₃ , -ジエス
テルの合成

44.5部の $\text{C1}_3\text{CCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CFC1CFC1CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CC1}_3$ を、前記実施例 1 A に示した方法に従って反応させ、30部の $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2$ - (CFC1CF₂)₂CF₂CO₂CH₃ , -ジエステルを得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

C . $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2$ - (CFC1CF₂)₂CF₂CH₂OH , -ジオ - ル
の合成

30部の $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2$ - (CFC1CF₂)₂CF₂CO₂CH₃を、前記実施例 1 B に示した方法に従って反応させ、26部の $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2$ - (CFC1CF₂)₂CF₂CH₂OHを得た。

10

20

30

40

50

$\text{C}_1\text{C}(\text{F}_2)_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, -ジオールを得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

D. [CH₂=CHCO₂CH₂(CF₂CFCl)₂-]ジアクリレートの合成

13部の $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2 - (\text{CFClCF}_2)_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を、前記実施例5に示した方法に従って反応させ、15部の $[\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2 -]_2$ を得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

実施例9. $\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$, -テトラオールの合成

前記実施例1に概説した方法に従って、 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ジオ-ルを合成した。次いで、この $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ジオ-ル46.1部を200部の無水t-ブタノールに溶かした攪拌されている溶液に0で21.6部のカリウムt-ブトキシドを100部のt-ブタノールに溶かした溶液を徐々に添加した。2時間後、この混合物の温度を30に上げ、そして25部の臭化アリルを加えた。この混合物を一晩攪拌した。ろ過し、過剰の臭化アリル、およびt-ブタノールの大半を減圧で除去した後、その残留物を300部の水の中に注いだ。エーテル・ワークアップ後、54部のジアリル生成物を得た。 ^{19}F -および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからアリル化が完了していることが分った。

次いで、54部の上記ジアリル生成物を200部の塩化メチレンに溶かし、20部のトリエチルアンモニウム・トリフルオロアセテートと10部のトリフルオロ酢酸の混合物を添加した。次いで、この冷却された混合物に、(25部のトリフルオロ酢酸無水物に11部の35%過酸化水素を0で徐々に添加して調製した)トリフルオロペルオキシ酢酸溶液を添加した。得られたワックス状混合物を2時間攪拌した。6時間後、この混合物を氷水中に注いだ。その有機層をさらに水で洗い、そして減圧で乾燥して50部の $\text{HOC}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ テトラオールを得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

実施例 10. $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CH} = \text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CH} = \text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ テトラアクリレートの合成

前記実施例5に示した方法に従って25部の $\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ を反応させ、15部の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC(O)CH}=\text{CH}_2$ テトラアクリレートを得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

実施例 11. $\text{CH}_2 = \text{CC1CO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CC1} = \text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CC1} = \text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC(O)CC1} = \text{CH}_2$ の合成

前記実施例6に示した方法に従って25部の $\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ を反応させ、12部の $\text{CH}_2=\text{CClCO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CCl=CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CCl=CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC(O)CCl=CH}_2$ テトラ- C_1 -アクリレートを得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

実施例 12. $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH} = \text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ トリアクリレートの合成

(ジオール出発原料の量を2倍(92部)にしたことを除いて、前記実施例9で概説した方法に従って合成した)25部の $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ トリオールを、前記実施例5に示した方法に従って反応させて10部の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC(O)CH=CH}_2$ トリアクリレートを得た。その特性化の結果は指示構造と一致する。

実施例13：常用の炭化水素系ジアクリレート、高濃度にフッ素化されたジアクリレートあるいは

より本発明のクロロフルオロ・ジアクリレートの屈折率および近-赤外吸収の比較これら三種のジアクリレート単量体の屈折率および近-赤外吸収を下記の表2に比較して示した。

表2

	屈折率*	吸収**	近赤外
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$	1.4221	最低	10
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$	1.3891	中度	
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$	1.4560	最高	

(*) アッペの屈折計を用いて 589 nm で測定。

(**) 2 mm の石英セル中でこれら三種の単量体の、 1300 および 1550 nm の吸収を相対的に比較。

この実施例は、本発明のクロロフルオロアクリレート類は光ファイバーの屈折率に近似した屈折率を有し、それにより高度にフッ素化されたジアクリレート類より、光学的相互接続体用途により適合することを証明している。このデータは、また、本発明のジアクリレート類はより小さい赤外線吸収を示し、それにより低損失光学的用途により適合することも示している。

実施例 14-22. 以下に説明されるフォトポリマーの合成に用いられる一般法

以下の実施例で用いられる光硬化性単量体（一種または複数種）および光開始剤を、褐色のガラス容器中で、窒素下、30-50 において 5-8 時間攪拌した。次いで、この混合物を 0.2 ミクロンの PTFE 膜を通して加圧ろ過し、均質で透明な光硬化性組成物を得た。この組成物をシリコン・ウエハもしくは石英プレート上にスピンドル・コーティングし、厚さ 2-10 ミクロンの液体層を形成させた。次いで、このプレートに、窒素雰囲気中で、中圧水銀 UV ランプで 0.1-60 秒照射し、強靭な固体被膜を得た。

実施例 14. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ フォトポリマーの合成

前記実施例 5 で合成した単量体を、2.0 重量 % の -ジメチルオキシ- -ヒドロキシアセトフェノン（ダロキュア 1173）と混合して均質な組成物にし、次いで上記で説明した方法に従って光硬化した。得られた生成物は透明で強靭な固体重合体薄膜であった。この単量体および重合体の屈折率は、それぞれ 1.4221（於 589 nm）および 1.4586（於 633 nm）であった。

実施例 15. $\text{CH}_2=\text{CClCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CCl=CH}_2$ フォトポリマーの合成

前記実施例 6 で合成した単量体を 2.0 重量 % のベンゾジメチル・ケタール（イルガキュア 651）と混合して均質な組成物にし、次いで上記で説明した方法に従って光硬化した。得られた生成物は透明で強靭な固体重合体薄膜であった。

実施例 16. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ フォトポリマーの合成

前記実施例 7 で合成した単量体を 1 重量 % の L R 8893 X（チバ-ガイギー社）と混合して均質な組成物にし、次いで上記で説明した方法に従って光硬化した。得られた生成物は透明で強靭な固体重合体薄膜であった。この単量体および重合体の屈折率は、それぞれ 1.4232（於 589 nm）および 1.4416（於 810 nm）であった。

実施例 17. $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2-]_2$ フォトポリマーの合成

前記実施例 8 で合成した単量体を 1.5 重量 % のベンゾジメチル・ケタール（イルガキュ

10

20

30

40

50

ア 6 5 1) と混合して均質な組成物にし、次いで上記で説明した方法に従って光硬化した。得られた生成物は透明で強靭な固体重合体薄膜であった。この単量体および重合体の屈折率は、それぞれ 1 . 4 4 8 2 (於 5 8 9 nm) および 1 . 4 7 2 4 (於 6 3 3 nm) であった。

実施例 18 . $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CH} = \text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC(O)CH} = \text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ テトラアクリレートの合成

前記実施例 10 で合成した単量体を 1 . 5 重量 % のベンゾジメチル・ケタール (イルガキユア 6 5 1) と混合して均質な組成物を製造した。この組成物を上記で説明した方法に従って光硬化した。得られた生成物は透明で強靭な固体重合体薄膜であった。

実施例 19 . $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ (A) および $\text{CH}_2 = \text{CClCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOC(O)CCl} = \text{CH}_2$ (B) の混合物の合成

単量体 A と B を 10 . 3 / 89 . 7 ; 32 . 6 / 67 . 4 ; および 49 . 4 / 50 . 6 の三つの重量比で混合した。得られた混合物の各々を 1 重量 % の光開始剤・LR 8893X と混和した。各組成物を上記で説明した方法に従って光硬化した。得られた光硬化性組成物、およびそれら組成物から作られた光硬化重合体の屈折率を下記の表 3 に示す。

表3

光硬化性組成物 中の単量体の比 (A / B)	光硬化性組成物 の屈折率	光硬化重合体の 屈折率 於 810 nm	光硬化重合体の 屈折率 於 1550 nm
10.3/89.7	1 . 4 3 7 7	1 . 4 5 5 2	1 . 4 5 0 5
32.6/67.4	1 . 4 3 4 9	1 . 4 4 9 8	1 . 4 4 7 0
49.4/50.6	—	1 . 4 4 8 8	1 . 4 4 2 5

この実施例は、本発明のジアクリレート類は、希望の屈折率を持つ重合体を製造するのに混和できることを示している。

実施例 20 . $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ および炭化水素ジアクリレート [(CH_3) $\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CCH} = \text{CH}_2$]₂ (EBDA) (SR-349) の混合物の調製

$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ 単量体を [(CH_2) $\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CCH} = \text{CH}_2$]₂ (エトキシリ化ビスフェノール-A ディアクリレート、EBDA、サルトマー SR 349) と、それぞれ 11 . 2 / 88 . 8 重量比で混合し、均質な混合物を得た。この混合物に、光開始剤として LR 8893X (0 . 7 重量 %) を添加した。この組成物を上記実施例 21 に示した方法に従って光硬化した。得られた生成物は透明で強靭な固体重合体薄膜であった。この光硬化性組成物およびフォトポリマーの屈折率は、それぞれ 1 . 4 4 2 9 (於 5 8 9 nm) および 1 . 4 5 1 2 (於 1 5 5 0 nm) であった。

この実施例は、本発明のジアクリレートが他の常用の炭化水素系単量体と混和することができる (相溶性である) ことを示している。

実施例 21 . $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ およびフッ素化ジアクリレートである [$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$]₂ の混合物の調製

$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOC(O)CH} = \text{CH}_2$ 単量体を高

10

20

30

40

50

度にフッ素化されたジアクリレート [$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2$]₂ とそれぞれ 70 / 30 重量比で混合し、均質な混合物を得た。この組成物に光開始剤として LR 8893 X 0.7 重量% を添加した。この組成物を上記で示した方法に従って光硬化した。得られた生成物は透明で強靭な固体重合体薄膜であった。この光硬化性組成物および光硬化重合体の屈折率は、それぞれ 1.4092 (於 589 nm) および 1.4289 (於 633 nm) であった。 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2$ (CF_2CFCl_1)₃ $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH} = \text{CH}_2$ および [$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2$]₂ の二つの単独重合体の屈折率は、それぞれ 1.4435 (於 633 nm) および 1.3484 (於 633 nm) である。

この実施例は、本発明のジアクリレートが高度にフッ素化された单量体と混和することができる (相溶性である) ことを示している。

実施例 22. 本発明のクロロフッ素化ジアクリレートを使用する高分子導波路の製造
実施例 14-21 の各々の光硬化性組成物をガラス基板上に 6 から 10 μm の厚さに塗布する。その被膜に、窒素雰囲気中で、石英マスクを通して水銀-キセノン・アークランプからの光を 11.3 mW / cm^2 で 30 秒間照射する。このマスクは、導波路間の距離が 3.5 μm に減少する幅 5.5 から 8.5 μm のテーパー付き導波路から成る单一モードのスター・カップラー (single-mode star coupler) を造るように設計されている。露光に続いて、その被膜を、端から端までアセトンで洗い流して現像し、幅約 5 から 9 μm の自立リブ導波路を製造した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 03 F 7/027 (2006.01) G 03 F 7/027 501

(74)代理人

弁理士 小林 泰

(72)発明者 ウ , チェンジウ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07960 , モーリスタウン , トゥリー・トップ・テラス 4

(72)発明者 ズー , バオペイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07034 , レイク・ヒアワサ , ダブラック・ドライブ 19
1

(72)発明者 シャン , ジアンフイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州08829 , ハイ・ブリッジ , ロビン・レイン 2

(72)発明者 ヤードレー , ジェームズ・ティー
アメリカ合衆国ニュージャージー州07960 , モーリスタウン , マッカローチ・アベニュー 4
0

審査官 大畠 通隆

(56)参考文献 特開平9-301925(JP, A)
特開平3-215453(JP, A)
特開平2-92908(JP, A)
特開昭60-6711(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07C 69/65 - 69/653

C07C 67/14

CA(STN)

REGISTRY(STN)