(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3771302号
(P3771302)
(45)発行日　平成18年4月26日(2006.4.26)　(24)登録日　平成18年2月17日(2006.2.17)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 23/18 (2006.01)　　C07C 23/18
C07C 17/18 (2006.01)　　C07C 17/18

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-208962
(22)出願日　平成7年7月14日(1995.7.14)
(65)公開番号　特開平9-25252
(43)公開日　平成9年1月28日(1997.1.28)
審査請求日　平成14年6月20日(2002.6.20)

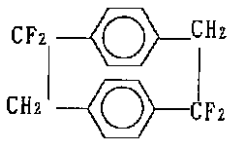
(73)特許権者　591228340
第三化成株式会社
東京都中央区日本橋本町４丁目１１番２号
(74)代理人　100102314
弁理士　須藤　阿佐子
(72)発明者　丸山　宏
千葉県木更津市八幡台２－２３－５

審査官　山田　泰之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】テトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンおよびその製造方法

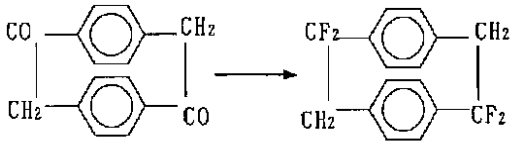
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
耐熱性ポリ－α，α－ジフルオロ－パラキシリレンの原料用の、実質的に純物質である、下記構造式（Ｉ）
【化１】



（Ｉ）

で表されるテトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファン。
【請求項２】
下記構造式（ＩＩ）で表されるジケトン－［２，２］－パラシクロファンをフッ素化し下記構造式（Ｉ）で表されるテトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンを実質的に純物質として製造することを特徴とする

【化２】



（Ⅱ） （Ｉ）

耐熱性ポリ－α，α－ジフルオロ－パラキシリレンの原料用のテトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

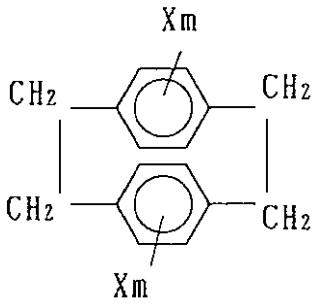
本発明は、化学蒸着法によりコーテイング膜を形成するための材料として有用な新規な化合物、テトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンおよびその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

下記構造式（ＩＩＩ）

【化３】

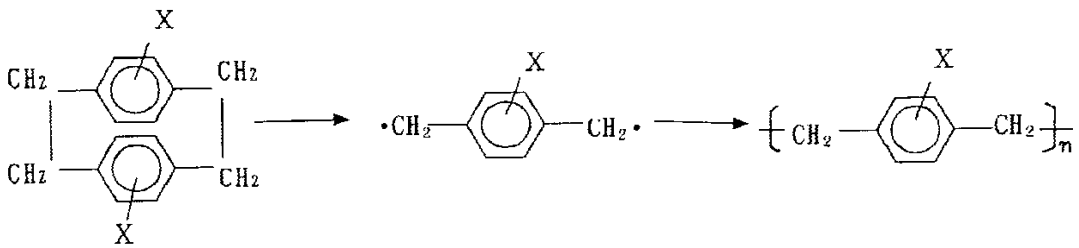


（Ⅲ）

（化３中、Ｘは　塩素、臭素、フッ素、アルキル基の置換基を、ｍは０または１～４の整数を示す。）で表される［２，２］－パラシクロファンおよびその誘導体は、化学蒸着法により以下の反応により基板上にポリパラキシリレン膜（核置換ポリパラキシリレン膜も含む。以下同じ）を形成する。化４中、ｎは重合数を示す。

【０００３】

【化４】



【０００４】

このコーテイング法ではあらゆる形状の物体に、その形状通りのコーテイング膜形成が可能であり、このように形成されたポリマー薄膜はガス・バリヤー性、誘電特性に優れ電子部品材料、あるいは宇宙機器部品のコーテイングに広く用いられている。

【０００５】

しかし、上記構造式（ＩＩＩ）からのポリパラキシリレン膜は、その優れた性能にかかわ

らず、使用に際し、一つの限界を有する。それはポリマー構造において、ベンゼン核を結びつけている－CH_2－CH_2－構造が酸化され易いため、真空中や窒素中では広い使用範囲を有するものの、空気中では使用温度が制限されることである。例えば、このポリパラキシリレン膜はベンゼン核の置換基の有無、置換基の種類によって多少相違するが空気中２００℃、約３０分以内で膜としての柔軟性や強度を無くし、軽く擦るだけでボロボロになる。この対策として酸化防止剤を混入する提案がなされているが本質的解決にならない（米国特許４，１７６，２０９、米国特許５，２６７，３９０および米国特許５，２７０，０８２参照）。

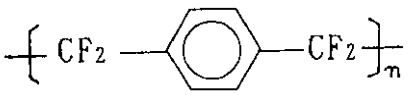
【０００６】

【発明が解決しようとする問題点】

ポリ－ｐ－キシリレン膜の更なる応用範囲拡大のためには酸素存在下における膜の耐熱性を高める必要がある。

ポリパラキシリレンのメチレン基の水素を全部フッ素で置き換えた下記構造

【化５】



（化５中、ｎは重合度を示す。）を持つポリマーは耐熱性に優れていることは知られており、このポリマー製造のための出発物質であるオクタフルオロ－［２，２］－パラシクロファンの製造方法について数件の特許および特許出願がある（米国特許３，２６８，５９９、米国特許３，２７４，２６７、米国特許３，２９７，５９１および特開平５－２５５１４９参照）。しかし、水素全部をフッ素で置き換え耐熱性が向上したとしても、その他の物性面すべてにバランスがとれるとは限らない。

【０００７】

本発明は、ポリ－ｐ－キシリレン膜の更なる応用範囲拡大のため、酸素存在下における膜の耐熱性を高めるとともに、その他の物性面すべてにバランスがとれたポリ－ｐ－キシリレン膜を形成するために有用な新規な化合物、テトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンを提供することを目的とする。

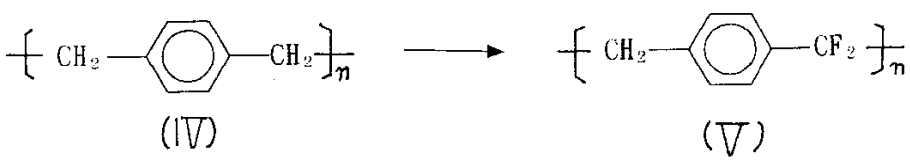
【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、下記の反応式に示されるように、従来のポリパラキシリレン構造（ＩＶ）を、一方のメチレン基の水素二個をフッ素原子で置換した構造式Ｖ（ｎは重合度を示す。）に変えることで空気中での耐熱性あるポリマーとすることを意図し、そのポリマー製造のための出発原料としてテトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファン（構造式Ｉ）の合成および化学蒸着法によるその重合を試みた。

【０００９】

【化６】

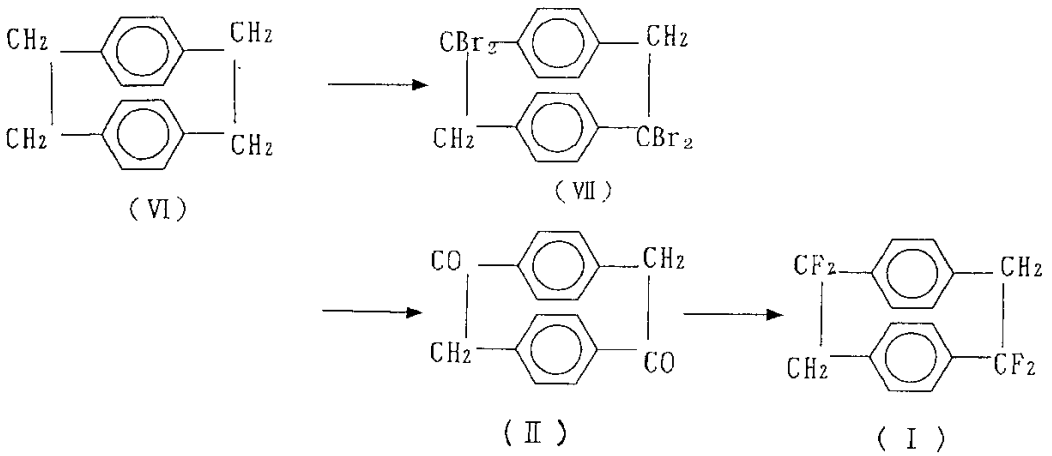


(ⅠⅤ)　　(Ⅴ)

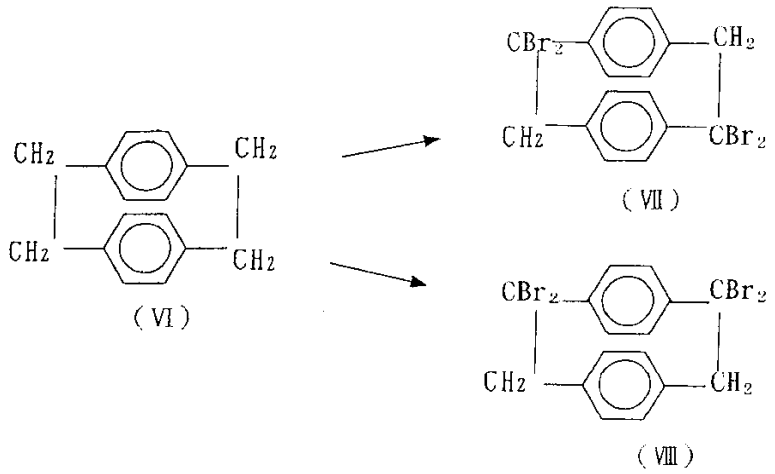
【００１０】

すなわち、本発明は上記構造式（Ｉ）でで表されるテトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンおよびその製造方法である。この物質の合成および化学蒸着はいまだ試みられ

たことはない。
この物質は一つの方法として次のルートで合成した。
【００１１】
【化７】

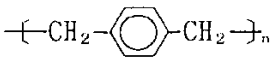
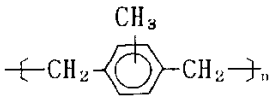
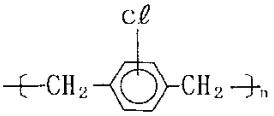
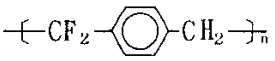


【００１２】
出発物質である［２，２］－パラシクロファン（構造式ＶＩ）は第３化成（株）から市販されている。
【００１３】
テトラブロモ－［２，２］－パラシクロファン（構造式ＶＩＩ）は［２，２］－パラシクロファン（構造式ＶＩ）を不活性溶剤中、過酸化物触媒の存在下、紫外線照射下、あるいは両者作用のもと、Ｎ－ブロムこはく酸イミドなどのブロム化剤と反応することで得られる。ブロム化では目的物の外に、構造式（ＶＩＩＩ）で示すブロム体も生成するが、溶媒に対する溶解度の差で分離することができる。
【００１４】
【化８】

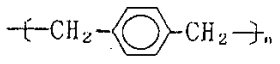
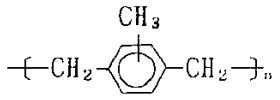
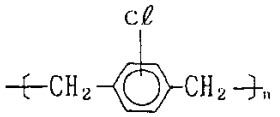


【００１５】
ジケトン－［２，２］－パラシクロファン（構造式ＩＩ）はテトラブロモ－［２，２］－パラシクロファンに酢酸溶媒中で酢酸ソーダ、酢酸銀などを作用させる等の手段で合成できる。
目的物であるテトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファン（構造式Ｉ）は上記ケトン体に四フッ化イオウあるいはジエチルアミノ硫黄トリフルオリド（以下、ＤＡＳＴと表示

する。）などのフッ素化剤を作用して製造することができた。
【００１６】
テトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファン（構造式Ｉ）の化学蒸着は［２，２］－パラシクロファンおよびその誘導体（構造式ＩＩＩ）に一般的に適用される条件で行ない、本物質のラジカルへの分解、その重合、成膜を試みた。
【００１７】
【実施例】
以下に実施例を示し、かつ本発明の物質により形成された膜の耐熱性試験の結果を記載する。本発明は実施例により限定されるものではない。
【００１８】
実施例１
（テトラブロモ－［２，２］－パラシクロファンの合成）
［２，２］－パラシクロファン４０．０ｇ、Ｎ－ブロモこはく酸イミド１６０．０ｇ及び過酸化ベンゾイル１．１ｇを四塩化炭素溶媒１．５１中で紫外線を照射しながら５０時間還流、反応した。熱時、不溶物濾過、四塩化炭素を蒸留回収、残留物をジクロロメタンで洗浄、さらにクロロホルムで再結晶してテトラブロモ－［２，２］－パラシクロファン（構造式ＶＩＩ）１４．４ｇを得た。（分解点：２２１～２２３℃）
【００１９】
（ジケトン－［２，２］－パラシクロファンの合成）
上で合成したテトラブロム体１４．４ｇ、および酢酸銀１９．２ｇを酢酸２００ｍｌで４時間、還流下に反応、後に水１４ｍｌを加えさらに２時間、還流反応した。反応後、反応液を熱時濾過、酢酸を濃縮、水を加え析出した沈殿を濾取、炭酸カリ水溶液、さらに水で洗浄後、乾燥しジケトン－［２，２］－パラシクロファンを得た。収量５．７ｇ
【００２０】
（テトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンの合成）
上で合成したジケトン体５．７ｇ、ＤＡＳＴ９．５ｇをジクロロメタン中、３０℃以下で攪拌、２２時間反応した。水を加えて過剰のＤＡＳＴを分解、ジクロロメタン溶液を水、炭酸カリ水溶液、さらに水にて洗浄した。ジクロロメタンを留去、残留物をメタノールより再結晶し、テトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンを得た。収量４．９ｇ（融点：１９３～１９５℃）。
構造は質量分析、核磁気共鳴分析などで確認した。
【００２１】
（化学蒸着法による重合膜の形成）
パラシクロファンおよびその誘導体（構造式ＩＩＩ）の一般的蒸着条件でガラス基板上へ蒸着を試みた。透明な薄膜の形成が認められた。
【００２２】
（ポリマーの熱安定性試験）
上記化学蒸着によりガラス基板上に生成した薄膜を基板上から剥取り熱安定性試験に供した。熱安定性試験は下記二つの方法にて行った。
（１）試料を２００℃に保った加熱炉の中に入れ、一定時間後、その膜の状態を調べる。
表１に構造式ＩＩＩからの膜と本発明品からの膜との耐熱性の比較を示す。
（２）示差熱分析により膜の分解発熱の認められる温度を測定し、比較する。
その結果を表２に示す。表２に記載の温度は発熱最大ピーク時の温度を示している。
【００２３】
【表１】

出発物質	ポリマー構造	時間	結果
パラシクロファン 構造式Ⅲ：m=0		10分	柔軟性、引っ張り強度喪失 軽く擦るとボロボロとなる
ジメチルー パラシクロファン 構造式Ⅲ：X=CH_3		10分	同上
ジクロロー パラシクロファン 構造式Ⅲ：X=Cl		20分	同上
テトラフルオロ パラシクロファン 構造式Ⅰ		48時間	柔軟性、引っ張り強度保持 擦ってもボロボロとなる 現象はない。

【００２４】
【表２】

出発物質	ポリマー構造	温度
パラシクロファン		２２２．７℃
ジメチル パラシクロファン		２２４．５℃
ジクロロ パラシクロファン		２５３．５℃
テトラフルオロ パラシクロファン		３８３．７℃

【００２５】

【発明の効果】

ポリ－ｐ－キシリレン膜のさらなる応用範囲拡大のため、酸素存在下における膜の耐熱性を高めるとともに、その他の物性面すべてにバランスの期待できるコーティング膜生成のための新規化合物テトラフルオロ－［２，２］－パラシクロファンを提供することができる。本発明品の化学蒸着により生成する膜は従来品に比し、著しく耐熱性が向上し使用範囲の拡大を期待できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 Synthesis of 1,1,9,9-Tetrafluoro[2.2]paracyclophane and Its Polymerization by Vapor Deposition Metho, Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, １９９５年 2月１５日, Vol.33 No.3 February 1995, p359-363
（社）日本化学会, 第４版 実験化学講座１９ 有機合成Ｉ, 丸善（株）, １９９２年 6月５日, 第４版, p388-391

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07C 23/18
C07C 17/18