



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073721 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480017863. 8

(22) 申请日 2014. 03. 07

(30) 优先权数据

2013-072225 2013. 03. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/055938 2014. 03. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/156553 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京港区西麻布2丁目26番30号

(72) 发明人 松村季彦 松下泰明

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 杨文娟 臧建明

(51) Int. Cl.

C07D 285/125(2006. 01)

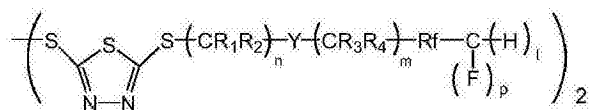
权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

含有氟原子的二硫化合物

(57) 摘要

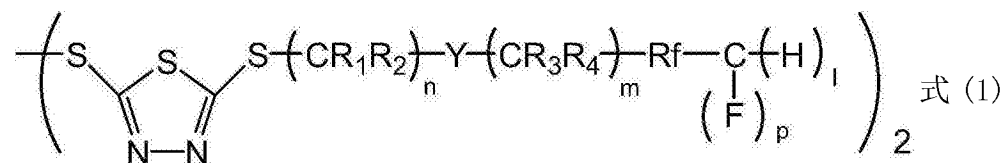
本发明的目的在于提供一种与含氟聚合物或含氟溶剂的亲和性优异的新颖的二硫化合物。本发明的化合物为下述式(1)所表示的化合物。



式(1)。式中, R₁及 R₂分别独立地表示氢原子或烷基; R₃及 R₄分别独立地表示氢原子或取代基; Y表示单键、-CO-、或-COO-; Rf表示碳数1~20的直链或分支的全氟亚烷基、或碳数1~20的直链或分支的全氟醚基; 当Y为单键或-CO-时, n表示0, m表示0~6的整数; 当Y为-COO-时, n表示1或2, m表示0~6的整数; p表示2~3的整数, l表示0~1的整数, 且满足 p+1=3 的关系。

1. 一种化合物,其以下述式(1)表示,

[化1]



(式中, R_1 及 R_2 分别独立地表示氢原子或烷基; R_3 及 R_4 分别独立地表示氢原子或取代基; Y 表示单键、 $-\text{CO}-$ 、或 $-\text{COO}-$; Rf 表示碳数1~20的直链或分支的全氟亚烷基、或碳数1~20的直链或分支的全氟醚基;当 Y 为单键或 $-\text{CO}-$ 时, n 表示0, m 表示0~6的整数;当 Y 为 $-\text{COO}-$ 时, n 表示1或2, m 表示1至6的整数; p 表示2~3的整数, l 表示0~1的整数,且满足 $p+l=3$ 的关系。)

含有氟原子的二硫化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有氟原子的二硫化合物,特别涉及一种与含氟聚合物或含氟溶剂的相容性优异的含有氟原子的二硫化合物。

背景技术

[0002] 二硫化合物(含有-S-S-基的化合物)为有机化学上及生理学上均重要的化合物。

[0003] 例如,揭示有如下要旨:由于含有含氮杂环(噻二唑环等)的二硫化合物具有容易与金、银、铜等金属的单质或离子(ion)进行化学键结或吸附的性质,故而作为卤化银照片感光材料用添加剂有用(专利文献1)。

[0004] [现有技术文献]

[0005] [专利文献]

[0006] [专利文献1] 日本专利特开平 2-27340 号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 另一方面,近年来,产业上广泛使用具有耐久性提高、表面改性、防锈等功能的含氟化合物(fluorochemical)材料(含有氟原子的材料)。若可在此种含氟化合物材料中添加二硫化合物(特别是具有噻二唑环的二硫化合物),则可赋予多种功能。

[0009] 然而,二硫化合物与含氟聚合物(氟系树脂)或含氟溶剂的亲合性低,存在产生自材料的渗出(bleed out)、或因低溶解性而无法制作涂布液等问题,而要求其改善。

[0010] 本发明是鉴于上述实际情况,其目的在于提供一种与含氟聚合物或含氟溶剂的亲合性优异的新颖的二硫化合物。

[0011] 解决问题的技术手段

[0012] 本发明人等人鉴于上述课题而反复进行努力研究,结果发现了在分子内具有特定的含氟基的新颖的二硫化合物,从而完成了本发明。

[0013] 即,上述课题可通过下述手段而解决。

[0014] (1) 一种化合物,其以下述式(1)表示。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明,可提供一种与含氟聚合物或含氟溶剂的亲合性优异的新颖的二硫化合物。

具体实施方式

[0017] 以下,对本发明的含有氟原子的二硫化合物的优选的实施方式进行说明。

[0018] 首先,对本发明的与现有技术相比的特征点进行详细叙述。

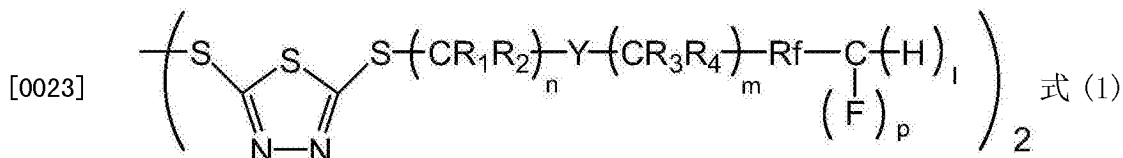
[0019] 关于通过本发明的在分子内具有特定的含氟基的二硫化合物而使与含氟聚合物

或含氟溶剂的亲水性提高的详细理由尚不明确,但推测如下机制。本发明的二硫化化合物的特征在于:在唑(噻二唑)环上经由连结基而含有含氟基(全氟亚烷基、全氟醚基)。可认为,由于具有此种特征,故而本化合物在含氟聚合物或含氟溶剂中含氟基朝向表面侧,容易在内部形成唑环聚集的微胞状(micelle)的结构,因此具有与含氟聚合物或含氟溶剂的亲水性提高这一预料之外的效果。

[0020] (式(1)所表示的化合物)

[0021] 以下,对式(1)所表示的化合物(含有氟原子的二硫化化合物)进行详细叙述。

[0022] [化1]



[0024] 式(1)中, R_1 及 R_2 分别独立地表示氢原子或烷基。多个 CR_1R_2 所表示的单元的结构可相同也可不同。

[0025] 当 R_1 及 R_2 表示烷基时,优选为碳数1~30,进而优选为碳数1~15,尤其优选为碳数1~6,例如可优选地列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正辛基、二十基(eicosyl)、氯甲基、羟基甲基、氨基乙基、N,N-二甲基氨基甲基、2-氯乙基、2-氰基乙基、2-羟基乙基、2-(N,N-二甲基氨基)乙基、2-乙基己基等。

[0026] $(CR_1R_2)_n$ 所表示的结构优选为 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$,进而优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$,尤其优选为 $-CH_2CH_2-$ 。

[0027] R_3 及 R_4 分别独立地表示氢原子或取代基。多个 CR_3R_4 所表示的单元的结构可相同也可不同。另外, R_3 及 R_4 也可相互键结而形成环。

[0028] R_3 及 R_4 所表示的取代基例如表示卤素原子(例如氯原子、溴原子、碘原子)、烷基[表示直链、分支、环状的经取代或未经取代的烷基。这些包含烷基(优选为碳数1至30的烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正辛基、二十基、2-氯乙基、2-氰基乙基、2-乙基己基)、环烷基(优选为碳数3至30的经取代或未经取代的环烷基,例如环己基、环戊基、4-正十二烷基环己基)、双环烷基(优选为碳数5至30的经取代或未经取代的双环烷基,即自碳数5至30的双环烷烃中去除一个氢原子所得的一价基团。例如双环[1.2.2]庚烷-2-基、双环[2.2.2]辛烷-3-基),进而还包含环结构多的三环结构等。以下说明的取代基中的烷基(例如烷硫基的烷基)也表示此种概念的烷基]、

[0029] 烯基[表示直链、分支、环状的经取代或未经取代的烯基。这些包含烯基(优选为碳数2至30的经取代或未经取代的烯基,例如乙烯基、烯丙基、异戊二烯基(prenyl)、香叶烯基(geranyl)、油烯基(oleyl)、环烯基(优选为碳数3至30的经取代或未经取代的环烯基,即,将碳数3至30的环烯烃的氢原子去除一个所得的一价基团。例如2-环戊烯-1-基、2-环己烯-1-基)、双环烯基(经取代或未经取代的双环烯基,优选为碳数5至30的经取代或未经取代的双环烯基,即,将具有一个双键的双环烯烃的氢原子去除一个所得的一价基团。例如双环[2.2.1]庚-2-烯-1-基、双环[2.2.2]辛-2-烯-4-基)]、炔基(优选为碳数2至30的经取代或未经取代的炔基,例如乙炔基、炔丙基、三甲基硅烷基乙炔基)、

[0030] 芳基(优选为碳数6至30的经取代或未经取代的芳基,例如苯基、对甲苯基、萘

基、间氯苯基、邻十六酰基氨基苯基)、杂环基(优选为五元或六元的经取代或未经取代的自芳香族或非芳香族的杂环化合物中去除一个氢原子所得的一价基团,进而优选为碳数 3 至 30 的五元或六元的芳香族的杂环基。例如 2- 呋喃基、2- 噻吩基、2- 嘧啶基、2- 苯并噻唑啉基)、

[0031] 氰基、羟基(hydroxyl)、硝基、羧基、烷氧基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、正辛氧基、2- 甲氧基乙氧基)、芳氧基(优选为碳数 6 至 30 的经取代或未经取代的芳氧基,例如苯氧基、2- 甲基苯氧基、4- 叔丁基苯氧基、3- 硝基苯氧基、2- 十四酰基氨基苯氧基)、硅烷氧基(优选为碳数 3 至 20 的硅烷氧基,例如三甲基硅烷氧基、叔丁基二甲基硅烷氧基)、杂环氧基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的杂环氧基,1- 苯基四唑-5- 氧基、2- 四氢吡喃氧基)、酰氧基(优选为甲酰氧基、碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的烷基羰氧基、碳数 6 至 30 的经取代或未经取代的芳基羰氧基,例如甲酰氧基、乙酰氧基、三甲基乙酰氧基、硬脂酰氧基、苯甲酰氧基、对甲氧基苯基羰氧基)、氨甲酰氧基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的氨甲酰氧基,例如 N, N- 二甲基氨甲酰氧基、N, N- 二乙基氨甲酰氧基、吗啉基羰氧基、N, N- 二正辛基氨基羰氧基、N- 正辛基氨甲酰氧基)、烷氧基羰氧基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的烷氧基羰氧基,例如甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基、叔丁氧基羰氧基、正辛基羰氧基)、芳氧基羰氧基(优选为碳数 7 至 30 的经取代或未经取代的芳氧基羰氧基,例如苯氧基羰氧基、对甲氧基苯氧基羰氧基、对正十六烷氧基苯氧基羰氧基)、

[0032] 氨基(优选为氨基、碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的烷基氨基、碳数 6 至 30 的经取代或未经取代的苯胺基,例如氨基、甲基氨基、二甲基氨基、苯胺基、N- 甲基- 苯胺基、二苯基氨基)、酰基氨基(优选为甲酰基氨基、碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的烷基羰基氨基、碳数 6 至 30 的经取代或未经取代的芳基羰基氨基,例如甲酰基氨基、乙酰基氨基、三甲基乙酰基氨基、月桂酰基氨基、苯甲酰基氨基、3, 4, 5- 三正辛氧基苯基羰基氨基)、氨基羰基氨基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的氨基羰基氨基,例如氨甲酰基氨基、N, N- 二甲基氨基羰基氨基、N, N- 二乙基氨基羰基氨基、吗啉基羰基氨基)、烷氧基羰基氨基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的烷氧基羰基氨基,例如甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、正十八烷氧基羰基氨基、N- 甲基- 甲氧基羰基氨基)、芳氧基羰基氨基(优选为碳数 7 至 30 的经取代或未经取代的芳氧基羰基氨基,例如苯氧基羰基氨基、对氯苯氧基羰基氨基、间正辛氧基苯氧基羰基氨基)、氨磺酰基氨基(优选为碳数 0 至 30 的经取代或未经取代的氨磺酰基氨基,例如氨磺酰基氨基、N, N- 二甲基氨基磺酰基氨基、N- 正辛基氨基磺酰基氨基)、烷基磺酰基氨基及芳基磺酰基氨基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的烷基磺酰基氨基、碳数 6 至 30 的经取代或未经取代的芳基磺酰基氨基,例如甲基磺酰基氨基、丁基磺酰基氨基、苯基磺酰基氨基、2, 3, 5- 三氯苯基磺酰基氨基、对甲基苯基磺酰基氨基)、

[0033] 巯基、烷硫基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的烷硫基,例如甲硫基、乙硫基、正十六烷硫基)、芳硫基(优选为碳数 6 至 30 的经取代或未经取代的芳硫基,例如苯硫基、对氯苯硫基、间甲氧基苯硫基)、杂环硫基

[0034] (优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的杂环硫基,例如 2- 苯并噻唑硫基、1- 苯基四唑-5- 基硫基)、氨磺酰基(优选为碳数 0 至 30 的经取代或未经取代的氨磺酰基,

例如 N-乙基氨磺酰基、N-(3-十二烷氧基丙基)氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、N-乙酰基氨磺酰基、N-苯甲酰基氨磺酰基、N-(N'-苯基氨甲酰基)氨磺酰基)、磺基、烷基亚磺酰基及芳基亚磺酰基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的烷基亚磺酰基,6 至 30 的经取代或未经取代的芳基亚磺酰基,例如甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、对甲基苯基亚磺酰基)、

[0035] 烷基磺酰基及芳基磺酰基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的烷基磺酰基、6 至 30 的经取代或未经取代的芳基磺酰基,例如甲基磺酰基、乙基磺酰基、苯基磺酰基、对甲基苯基磺酰基)、酰基(优选为甲酰基、碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的烷基羰基、碳数 7 至 30 的经取代或未经取代的芳基羰基、碳数 4 至 30 的经取代或未经取代的以碳原子与羰基键结的杂环羰基,例如乙酰基、三甲基乙酰基、2-氯乙酰基、硬脂酰基、苯甲酰基、对正辛氧基苯基羰基、2-吡啶基羰基、2-咪喃基羰基)、芳氧基羰基(优选为碳数 7 至 30 的经取代或未经取代的芳氧基羰基,例如苯氧基羰基、邻氯苯氧基羰基、间硝基苯氧基羰基、对叔丁基苯氧基羰基)、烷氧基羰基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的烷氧基羰基,例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、正十八烷氧基羰基)、

[0036] 氨甲酰基(优选为碳数 1 至 30 的经取代或未经取代的氨甲酰基,例如氨甲酰基、N-甲基氨甲酰基、N,N-二甲基氨甲酰基、N,N-二正辛基氨甲酰基、N-(甲基磺酰基)氨甲酰基)、芳基偶氮基及杂环偶氮基(优选为碳数 6 至 30 的经取代或未经取代的芳基偶氮基、碳数 3 至 30 的经取代或未经取代的杂环偶氮基,例如苯基偶氮、对氯苯基偶氮、5-乙硫基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮)、酰亚胺基(优选为 N-丁二酰亚胺、N-邻苯二甲酰亚胺)、膦基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的膦基,例如二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基)、氧膦基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的氧膦基,例如氧膦基、二辛氧基氧膦基、二乙氧基氧膦基)、氧膦基氧基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的氧膦基氧基,例如二苯氧基氧膦基氧基、二辛氧基氧膦基氧基)、氧膦基氨基(优选为碳数 2 至 30 的经取代或未经取代的氧膦基氨基,例如二甲氧基氧膦基氨基、二甲基氨基氧膦基氨基)、硅烷基(优选为碳数 3 至 30 的经取代或未经取代的硅烷基,例如三甲基硅烷基、叔丁基二甲基硅烷基、苯基二甲基硅烷基)。

[0037] 上述的官能基之中,具有氢原子的官能基也可去除氢原子并进而经上述基团取代。

[0038] $(\text{CR}_3\text{R}_4)_m$ 所表示的结构优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$, 进而优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 尤其优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0039] Y 表示单键、 $-\text{CO}-$ 、或 $-\text{COO}-$ 。

[0040] 当 Y 为单键或 $-\text{CO}-$ 时, n 表示 0, m 表示 0 ~ 6 的整数。其中, m 优选为 0 ~ 4, 更优选为 1 ~ 2。

[0041] 当 Y 为 $-\text{COO}-$ 时, n 表示 1 或 2, 优选为表示 2。m 表示 1 ~ 6 的整数, 优选为 1 ~ 4, 更优选为 1 ~ 2。

[0042] Rf 表示碳数 1 ~ 20 的直链或分支的全氟亚烷基、或碳数 1 ~ 20 的直链或分支的全氟醚基。

[0043] 全氟亚烷基的碳数为 1 ~ 20, 但就与含氟聚合物或含氟溶剂的亲性和性更优异的方

面而言,优选为 2 ~ 15,更优选为 3 ~ 12。全氟亚烷基的具体例例如可列举: $-\text{C}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{F}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{F}_{12}-$ 、 $-\text{C}_7\text{F}_{14}-$ 、 $-\text{C}_8\text{F}_{16}-$ 、 $-\text{C}_9\text{F}_{18}-$ 、 $-\text{C}_{10}\text{F}_{20}-$ 、 $-\text{C}_{12}\text{F}_{24}-$ 等。

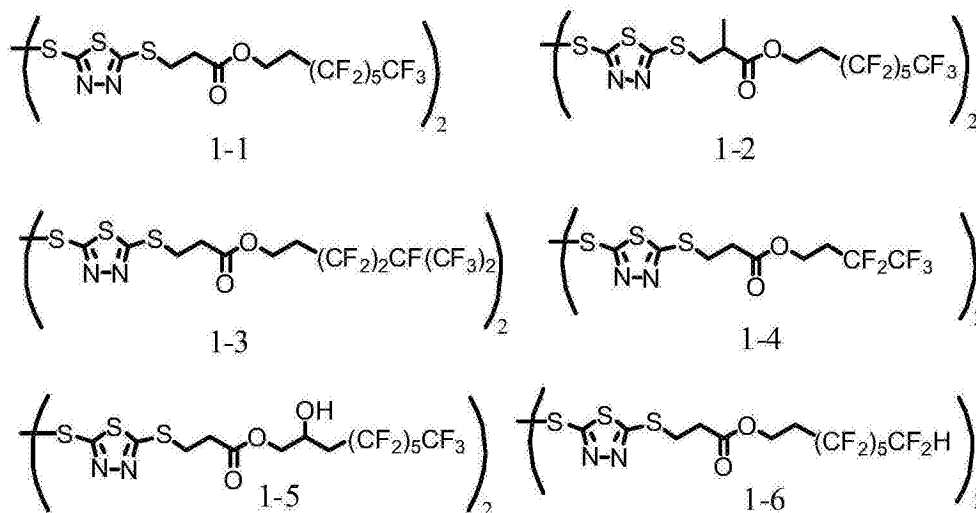
[0044] 所谓全氟醚基,意指在上述全氟亚烷基中的一个部位以上的碳-碳原子间、或全氟亚烷基的键末端插入有醚性氧原子(-O-)的基团。全氟醚基的碳数为 1 ~ 20,但就与含氟聚合物或含氟溶剂的亲水性更优异的方面而言,优选为 2 ~ 15,更优选为 3 ~ 12。全氟醚基的具体例可列举 $-(\text{C}_g\text{F}_{2g}\text{O})_h-$ (式中, g 分别独立为 1 ~ 20 的整数, h 为 1 以上的整数,且满足 $g \times h \leq 20$ 以下的关系) 所表示的全氟醚基。

[0045] p 表示 2 ~ 3 的整数, l 表示 0 ~ 1 的整数,且满足 $p+l = 3$ 的关系。其中,就与含氟聚合物或含氟溶剂的亲水性更优异的方面而言,优选为 p 为 3 且 l 为 0。

[0046] 以下,列举本发明的式 (1) 所表示的化合物的示例,但本发明并不限于这些示例。

[0047] [化 2]

[0048]



[0049] (式 (1) 所表示的化合物的制造方法)

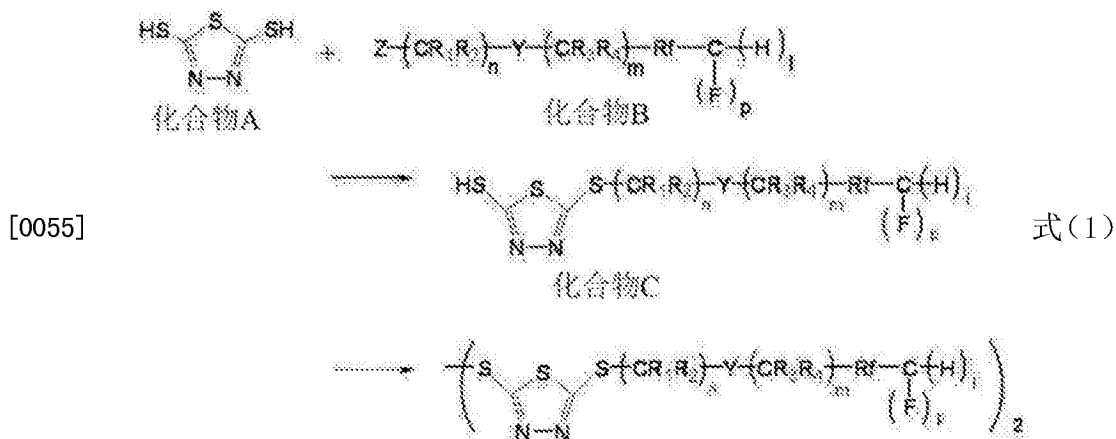
[0050] 式 (1) 所表示的化合物的制造方法并无特别限制,可组合公知的方法而制造。

[0051] 例如,式 (1) 所表示的化合物可通过下述流程 (scheme) 1 或流程 2 所示的步骤而制造,但并不限于这些。

[0052] 以下,对各流程的顺序进行详细叙述。

[0053] [化 3]

[0054] (流程 1)



[0056] 在流程 1 中,准备化合物 A(1, 3, 4-噻二唑-2, 5-二硫醇)、及具有脱离基 Z 的化合物 B,使两者反应,由此制造化合物 C 后,通过氧化反应使化合物 C 彼此键结,而制造所需的式 (1) 所表示的化合物。

[0057] 化合物 B 中的脱离基 Z 的种类并无特别限制,可优选地列举:氯原子、溴原子、碘原子、氟原子、甲烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、对甲苯磺酰氧基、三氟甲烷磺酰氧基、九氟丁烷磺酰氧基等。

[0058] 化合物 A 与化合物 B 的反应也可视需要在碱的存在下实施。反应中所使用的碱可使用已知的任意的化合物,例如优选为自有机碱(例如三乙基胺、三甲基胺、二异丙基乙基胺、吡啶、吗啉、1, 4-二氮杂双环[2. 2. 2]辛烷、1, 5-二氮杂双环[4. 3. 0]壬-5-烯、1, 8-二氮杂双环[5. 4. 0]十一碳-7-烯、甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠、乙醇钾、丁基锂、叔丁基锂、仲丁基锂等)、无机碱(例如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢化钾、氢化钠、氢化锂铝等)中选择。

[0059] 再者,视需要也可在溶剂的存在下进行上述反应。所使用的溶剂的种类并无特别限制,可列举水、或有机溶剂。

[0060] 化合物 A 与化合物 B 的反应条件并无特别限制,但就生产性及产率的平衡(balance)而言,优选为在 0℃~ 150℃(优选为 20℃~ 100℃)下实施 1 小时~ 48 小时(优选为 2 小时~ 24 小时)加热处理。

[0061] 其次,视需要进行与未反应原料、副产物、其他杂质的分离精制,由此获得化合物 C。分离精制只要利用常规方法进行即可,例如可列举:使用有机溶剂的萃取操作、再结晶、使用不良溶剂的晶析、使用硅胶的管柱色谱法(column chromatography)等。

[0062] 其次,在氧化剂的存在下,使化合物 C 中的巯基彼此键结,而制造式 (1) 所表示的化合物。

[0063] 可使用的氧化剂的种类并无特别限制,优选为使用过氧化物(有机过氧化物、无机过氧化物),例如可列举:过氧化氢、叔丁基过氧化氢、间氯过氧苯甲酸、过氧乙酸等。

[0064] 另外,优选为视需要在作为催化剂的碘化物离子的存在下实施上述反应。提供成为催化剂的碘化物离子的含有碘的化合物可列举:碘、碘化钠、碘化钾等金属盐;碘化四乙基铵、碘化四丁基铵等四级铵盐等。其中,就通用性及以高产率获得二硫化化合物的方面而言,优选为碘化钠。

[0065] 上述化合物 C 彼此的反应条件并无特别限制,但就生产性及产率的平衡而言,优

选为在 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ (优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$) 下实施 0.5 小时 \sim 48 小时 (优选为 1 小时 \sim 24 小时) 加热处理。

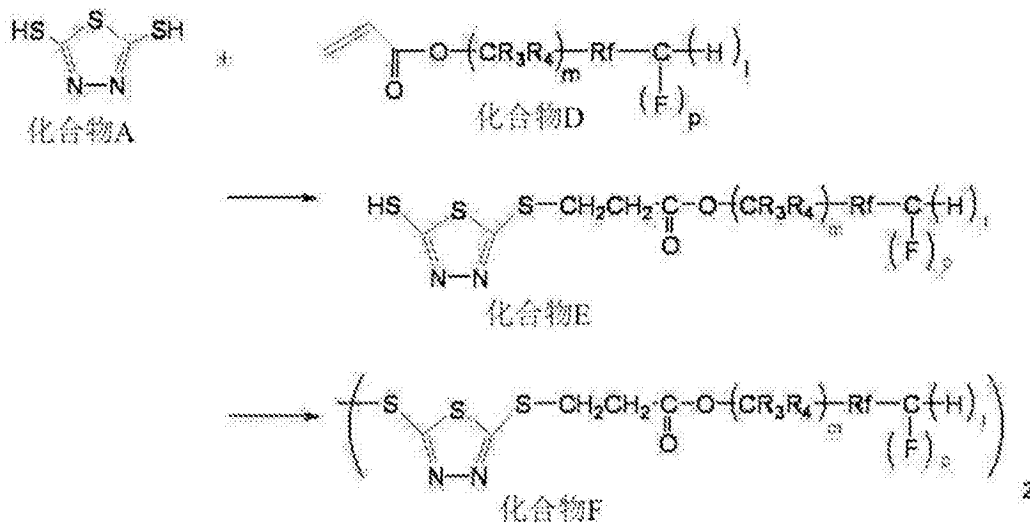
[0066] 上述反应结束后,视需要进行与未反应原料、副产物、其他杂质的分离精制,由此获得式 (1) 所表示的化合物。分离精制只要利用常规方法进行即可,例如可列举:使用有机溶剂的萃取操作、再结晶、使用不良溶剂的晶析、使用硅胶的管柱色谱法等。

[0067] 再者,流程 1 中的化合物 B 及化合物 C 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 、以及 n 、 m 、 l 、及 p 的定义如上所述。

[0068] [化 4]

[0069] (流程 2)

[0070]



[0071] 在流程 2 中,准备化合物 A 与具有丙烯酰基的化合物 D (丙烯酸酯),使两者反应,由此制造化合物 E,其后,通过氧化反应使化合物 E 彼此键结,而制造所需的相当于式 (1) 所表示的化合物的化合物 F。

[0072] 化合物 A 与化合物 D 的反应也可视需要在溶剂的存在下进行。所使用的溶剂的种类并无特别限制,可列举:水、或有机溶剂。

[0073] 另外,视需要也可在流程 1 中所说明的碱的存在下进行上述反应。

[0074] 另外,视需要也可在反应结束后实施流程 1 中所说明的各种分离精制。

[0075] 再者,化合物 A 与化合物 D 的反应条件并无特别限制,但就生产性及产率的平衡而言,优选为在 $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ (优选为 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$) 下实施 1 小时 \sim 48 小时 (优选为 2 小时 \sim 24 小时) 加热处理。

[0076] 化合物 E 彼此的氧化反应优选为依据流程 1 中所说明的化合物 C 彼此的氧化反应的顺序而实施。

[0077] 再者,流程 2 中的化合物 D、化合物 E、及化合物 F 中的 R_3 及 R_4 、以及 m 、 l 、及 p 的定义如上所述。

[0078] 式 (1) 所表示的化合物可用于各种用途。

[0079] 另外,式 (1) 所表示的化合物与含氟聚合物 (氟系树脂) 或含氟溶剂具有优异的亲和性。含氟聚合物可列举:公知的含有氟原子的聚合物 (例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、全氟 (丁烯基乙烯基醚) 的环化聚合物 (赛拓普 (CYTOP) (注册商

标)))。另外,含氟聚合物也可为使含氟乙烯性单体聚合而获得的聚合物。含氟乙烯性单体例如可列举:偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚、含氟(甲基)丙烯酸系单体(例如甲基丙烯酸 1H, 1H, 2H, 2H- 十七氟癸酯、甲基丙烯酸 1H, 1H, 5H- 八氟戊酯、甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3- 四氟丙酯、甲基丙烯酸 2, 2, 2- 三氟乙酯、丙烯酸 1H, 1H, 2H, 2H- 十七氟癸酯、丙烯酸 1H, 1H, 5H- 八氟戊酯、丙烯酸 2, 2, 3, 3- 四氟丙酯、丙烯酸 2, 2, 2- 三氟乙酯、甲基丙烯酸全氟辛基乙酯、丙烯酸全氟辛基乙酯)等。

[0080] 含氟溶剂可列举公知的含有氟原子的溶剂。含氟溶剂可列举:氟改性脂肪族烃系溶剂、氟改性芳香族烃系溶剂、氟改性醚系溶剂、氟改性烷基胺系溶剂等。具体而言,例如可例示:全氟苯、五氟苯、1, 3- 双(三氟甲基)苯、1, 4- 双(三氟甲基)苯、全氟三丁基胺、全氟三丙基胺、全氟三戊基胺等聚氟三烷基胺化合物(氟改性烷基胺系溶剂);全氟十氢萘、全氟环己烷、全氟(1, 3, 5- 三甲基环己烷)、全氟(2- 丁基四氢呋喃)、全氟己烷、全氟辛烷、全氟癸烷、全氟十二烷、全氟(2, 7- 二甲基辛烷)、1, 1, 2- 三氯-1, 2, 2- 三氟乙烷、1, 1, 1- 三氯-2, 2, 2- 三氟乙烷、1, 3- 二氯-1, 1, 2, 2, 3- 五氟丙烷、1, 1, 1, 3- 四氯-2, 2, 3, 3- 四氟丙烷、1, 1, 3, 4- 四氯-1, 2, 2, 3, 4, 4- 六氟丁烷、全氟(1, 2- 二甲基己烷)、全氟(1, 3- 二甲基己烷)、2H, 3H- 全氟戊烷、1H- 全氟己烷、1H- 全氟辛烷、1H- 全氟癸烷、1H, 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己烷、1H, 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛烷、1H, 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟癸烷、3H, 4H- 全氟-2- 甲基戊烷、2H, 3H- 全氟-2- 甲基戊烷、1H-1, 1- 二氯全氟丙烷、1H-1, 3- 二氯全氟丙烷、全氟庚烷等氟改性脂肪族烃系溶剂;三氟间二甲苯、六氟间二甲苯、三氟甲苯(benzotrifluoride)等氟改性芳香族烃系溶剂;甲基全氟丁醚、全氟(2- 丁基四氢呋喃)等氟改性醚系溶剂等。

[0081] [实施例]

[0082] 以下,基于实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。再者,只要无特别说明,则“%”为质量基准。

[0083] < 实施例 1 : 化合物 1-1 的合成 >

[0084] 依据下述流程合成化合物 1-1A。

[0085] [化 5]

[0086]



[0087] 向反应容器中添加 1, 3, 4- 噻二唑-2, 5- 二硫醇(和光纯药制造)(4. 0g, 26. 6mmol)、四氢呋喃(80ml)使之完全溶解。自滴液漏斗历时 0. 5 小时滴加丙烯酸 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8- 十三氟辛酯(11. 13g, 26. 6mmol)。在 65℃ 下搅拌 6 小时后,冷却至室温,将溶液减压浓缩。在反应混合物中添加己烷 200mL,利用冰浴进行冷却,获得粗结晶 15g。利用硅胶管柱色谱法(流动相:己烷/ 乙酸乙酯= 2/1 ~ 1/1)对粗结晶中的 7. 5g 进行精制,而获得 6g 的化合物 1-1A(产率 79%)。

[0088] 其次,使用所获得的化合物 1-1A,依据下述流程合成化合物 1-1。

[0089] [化 6]

[0090]

[0110]

化合物	溶解性	备注
化合物 1-1	A	本发明
化合物 1-2	A	本发明
化合物 1-3	A	本发明
化合物 1-4	C	本发明
化合物 1-5	B	本发明
化合物 1-6	C	本发明

[0111]

C-1	F	比较例
C-2	E	比较例
C-3	F	比较例

[0112] 在使用不含有含氟烷基的比较用化合物 C-1 ~ 比较用化合物 C-3 的情况下, 0.1 质量% 时产生溶解残余或渗出。

[0113] 相对于此, 可知本发明的式 (1) 的化合物对树脂显示优异的相容性, 与氟系材料的亲和性高。其中, 确认到含有碳数为 5 以上的全氟亚烷基, 并且 p 为 3 且 l 为 0, 且 R₃ 及 R₄ 为氢原子的化合物 1-1 ~ 化合物 1-3 与氟系材料的亲和性更高。