(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-282619
(P2006-282619A)
(43)公開日　平成18年10月19日(2006.10.19)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C07D 317/42	(2006.01)	C07D 317/42	CSP		4J100
C08F 24/00	(2006.01)	C08F 24/00			5G301
H01B 1/06	(2006.01)	H01B 1/06		A	5H026
H01M 8/02	(2006.01)	H01M 8/02		P	
H01M 8/10	(2006.01)	H01M 8/10			

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 14 頁）

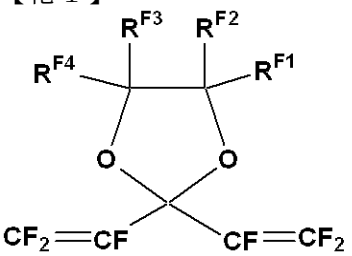
(21)出願番号　特願2005-106574 (P2005-106574)
(22)出願日　平成17年4月1日 (2005.4.1)

(71)出願人　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　室谷　英介
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内
(72)発明者　岡添　隆
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内
(72)発明者　秋山　祐理子
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規な、ペルフルオロ（２，２－ジビニル－１，３－ジオキソラン）構造を有する化合物および含フッ素重合体

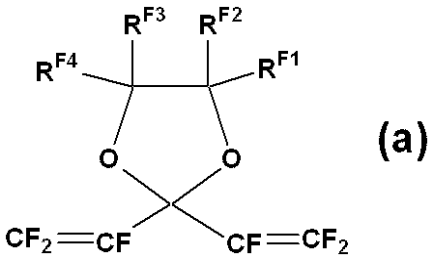
(57)【要約】
【課題】新規な、ペルフルオロ（２，２－ジビニル－１，３－ジオキソラン）構造を有する化合物、および該化合物が重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体を提供する。
【解決手段】下式（ａ）で表される化合物、および該化合物が重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体。ただし、R^{F1}、R^{F2}、R^{F3}およびR^{F4}は、それぞれ独立に、フッ素原子、フルオロスルホニル基または式$-Q^{F}X$で表される基である。Q^{F}は、炭素数１～１２のペルフルオロアルキレン基または炭素数２～１２のペルフルオロ（アルキレンオキシアルキレン）基である。Ｘはフッ素原子またはフルオロスルホニル基である。
【化１】



(a)

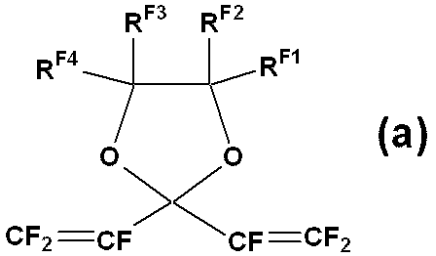
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下式（ａ）で表される化合物。
【化１】



(a)

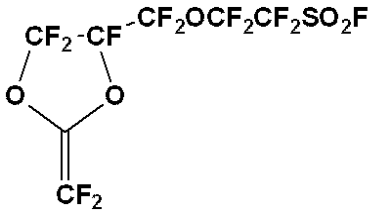
ただし、R^{F1}、R^{F2}、R^{F3}およびR^{F4}は、それぞれ独立に、フッ素原子、フルオロスルホニル基または式－Q^FＸで表される基である。Q^Fは、炭素数１～１２のペルフルオロアルキレン基または炭素数２～１２のペルフルオロ（アルキレンオキシアルキレン）基である。Ｘはフッ素原子またはフルオロスルホニル基である。
【請求項２】
下式（ａ）で表される化合物が重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体。
【化２】



(a)

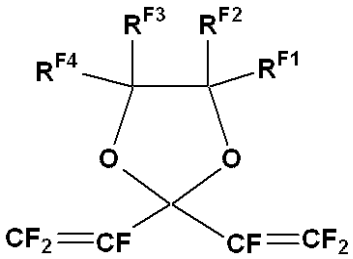
ただし、R^{F1}、R^{F2}、R^{F3}およびR^{F4}は、それぞれ独立に、フッ素原子、フルオロスルホニル基または式－Q^FＸで表される基である。Q^Fは、炭素数１～１２のペルフルオロアルキレン基または炭素数２～１２のペルフルオロ（アルキレンオキシアルキレン）基である。Ｘはフッ素原子またはフルオロスルホニル基である。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、新規な、ペルフルオロ（２，２－ジビニル－１，３－ジオキソラン）構造を有する化合物および該化合物が重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体に関する。
【背景技術】
【０００２】
ペルフルオロ（１，３－ジオキソラン）構造を有する重合性の化合物（以下、重合性の化合物をモノマーという。）としては、ペルフルオロ（２－メチレン－１，３－ジオキソラン）構造を有する化合物が知られている（特許文献１参照。）。該化合物を重合させて得た重合体は、非晶性、溶媒可溶性および低屈折率性等の性質を有する。
またペルフルオロ（２－メチレン－１，３－ジオキソラン）構造とフルオロスルホニル基を有するモノマーとしては、本出願人による下式（ｚ）で表される化合物が知られている（特許文献２参照）。該化合物を重合させて得た重合体は、食塩電解用のイオン交換膜、固体高分子型燃料電池用の固体高分子電解質等の材料として有用である。
【０００３】

【化１】



(z)

【０００４】
【特許文献１】特開平０５－２１３９２９号公報
【特許文献２】国際公開第０３／０３７８８５号パンフレット
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
以上のように、ペルフルオロ（２，２－ジビニル－１，３－ジオキソラン）構造を有するモノマーとしては、ペルフルオロ（２，２－ジビニル－１，３－ジオキソラン）構造を有する化合物が報告されるだけであり、他の重合性基を有する化合物は知られていない。そのため該化合物の重合性に関しては全く知られていない。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明は、ペルフルオロ（２，２－ジビニル－１，３－ジオキソラン）構造と２位にペルフロオロビニル基を２基有する化合物、および該化合物が重合したモノマー単位を含む重合体を提供する。
【０００７】
すなわち本発明は、以下の発明を提供する。
［１］下式（ａ）で表される化合物。
［２］下式（ａ）で表される化合物が重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体。
【０００８】
【化２】



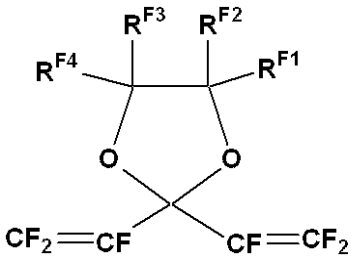
(a)

【０００９】
ただし、R^{F1}、R^{F2}、R^{F3}およびR^{F4}は、それぞれ独立に、フッ素原子、フルオロスルホニル基または式$-Q^{F}X$で表される基である。Q^{F}は、炭素数１～１２のペルフルオロアルキレン基または炭素数２～１２のペルフルオロ（アルキレンオキシアルキレン）基である。Ｘはフッ素原子またはフルオロスルホニル基である。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、ペルフルオロ（２、２－ジビニル－１，３－ジオキソラン）構造を有する新規化合物および該化合物が重合したモノマー単位を含む新規な含フッ素重合体が提供される。該含フッ素重合体は、非晶性を有し耐熱性に優れる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
本明細書において、式（ａ）で表される化合物を化合物ａと記す。他の化合物も同様に記す。
【００１２】

本発明は、下記化合物ａを提供する（ただし、R^{F1}～R^{F4}およびY^Fは前記と同じ意味である。以下同様。）。

【００１３】

【化３】



(a)

【００１４】

R^{F1}、R^{F2}、R^{F3}およびR^{F4}は、全ての基がフッ素原子である、または、R^{F1}、R^{F2}、R^{F3}およびR^{F4}の少なくとも１つの基が式$-Q^F X$で表される基（ただし、Q^FおよびＸは前記と同じ意味である。以下同様。）（以下、該基を$-Q^F X$基という。）であり残余の基がフッ素原子であるのが好ましい。

【００１５】

Q^Fにおける炭素数１～１２のペルフルオロアルキレン基は、炭素数１～６のペルフルオロアルキレン基がより好ましく、式$-(CF_2)_n-$で表される基（ただし、ｎは１～６の整数を示す。以下同様。）が特に好ましい。

Q^Fにおける炭素数２～１２のペルフルオロ（アルキレンオキシアルキレン）基は、炭素数２～６のペルフルオロ（アルキレンオキシアルキレン）基が好ましく、$-CF_2OCF_2-$、$-CF_2OCF_2CF_2-$または$-CF_2OCF_2CF_2CF_2-$が特に好ましい。

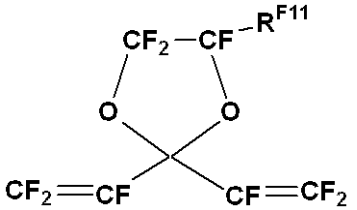
Q^Fは、炭素数１～６のペルフルオロアルキレン基が好ましく、式$-(CF_2)_n-$で表される基が特に好ましい。この場合、より高いガラス転移点温度を有する含フッ素重合体が得られる。

【００１６】

化合物ａとしては、下記化合物ａ１が好ましい（ただし、R^{F11}はフッ素原子または$-Q^F X$基である。以下同様。）。

【００１７】

【化４】



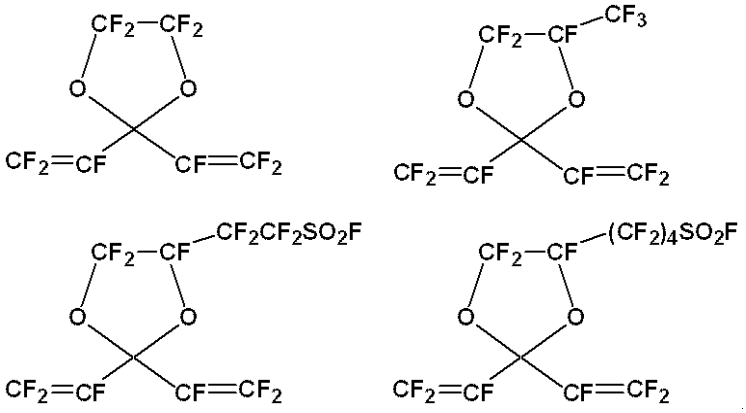
(a1)

【００１８】

化合物ａ１の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【００１９】

【化５】

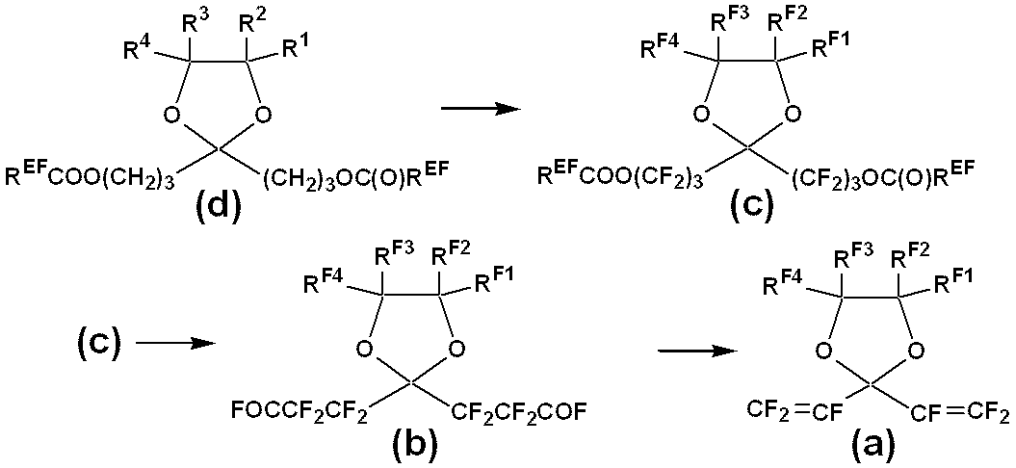


【００２０】

化合物ａの製造方法としては、下記化合物ｄをフッ素化反応させて化合物ｃを得て、つぎに該化合物ｃとエステル結合分解反応させて下記化合物ｂを得て、つぎに該化合物ｂを熱分解反応させる化合物ａの製造方法が挙げられる。化合物ｄの入手方法は後述する。

【００２１】

【化６】



【００２２】

ただし、R^1 は R^{F1} に、R^2 は R^{F2} に、R^3 は R^{F3} に、R^4 は R^{F4} に、それぞれ対応する基であり、R^1 ～ R^4 は R^{F1} ～ R^{F4} と同一の基であるかフッ素化されて R^{F1} ～ R^{F4} となる基である（以下同様。）。R^{EF} は、炭素数１～２０のペルフルオロアルキル基または炭素数２～２０のエーテル性酸素原子を含有するペルフルオロアルキル基である（以下同様。）。

【００２３】

R^1 ～ R^4 は、それぞれフッ素化されて R^{F1} ～ R^{F4} となる基であるのが好ましく、水素原子または式－Ｑ－Ｈで表される基（ただし、Ｑは、Q^F と同一の基であるかフッ素化されて Q^F となる基である。以下同様。）または式－Ｑ－SO_2F で表される基が好ましい。

すなわち、フッ素原子である R^{F1} ～ R^{F4} にそれぞれ対応する R^1 ～ R^4 は、水素原子であるのが好ましい。式－Q^F－Ｆで表される基である R^{F1} ～ R^{F4} にそれぞれ対応する R^1 ～ R^4 は、式－Ｑ－Ｈで表される基であるのが好ましい。式－Q^F－SO_2F で表される基である R^{F1} ～ R^{F4} にそれぞれ対応する R^1 ～ R^4 は、炭素数１～１２の式－Ｑ－SO_2F で表される基であるのが好ましい。

【００２４】

Ｑは、フッ素化されて Q^F となる基であるのが好ましく、炭素数１～１２のアルキレン基または炭素数２～１２のアルキレンオキシアルキレン基がより好ましい。

すなわち、炭素数１～１２のペルフルオロアルキレン基であるQ^Fに対応するＱは、炭素数１～１２のアルキレン基であるのが好ましい。炭素数２～１２のペルフルオロ（アルキレンオキシアルキレン）基であるQ^Fに対応するＱは、炭素数２～１２のアルキレンオキシアルキレン基であるのが好ましい。

R^{EF}は、$-CF_2CF_3$、$-CF(CF_3)CF_2CF_3$、$-CF(CF_3)_2$、$-CF(CF_3)O(CF_2)_3F$、$-CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$が好ましい。

【００２５】

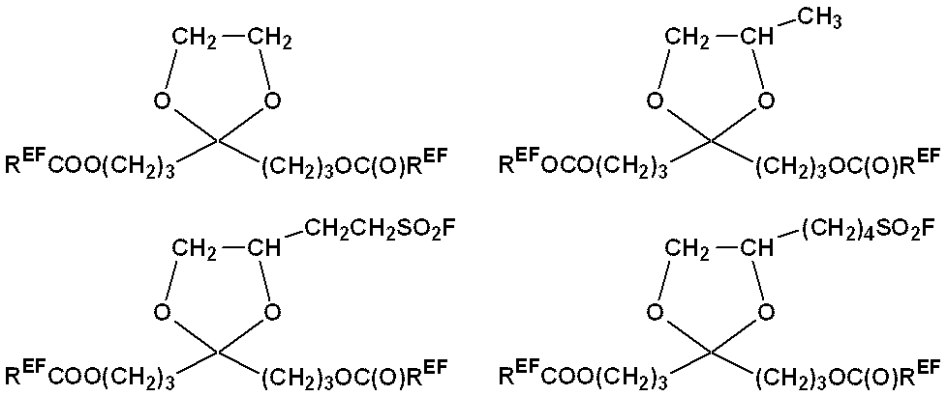
前記製造方法における、フッ素化反応、エステル結合分解反応および熱分解反応は、公知の方法を用いるのが好ましい。エステル結合分解反応は、アルカリ金属フッ化物（ＫＦまたはＮａＦが好ましい。）の存在下に行うのが好ましい。フッ素化反応は、国際公開第００／５６６９４号パンフレットに記載の液相フッ素化法を用いて行うのが好ましい。熱分解反応は、化合物ｂをアルカリ金属水酸化物水溶液中で処理してから行ってもよい。アルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが好ましい。

【００２６】

化合物ｄの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【００２７】

【化７】

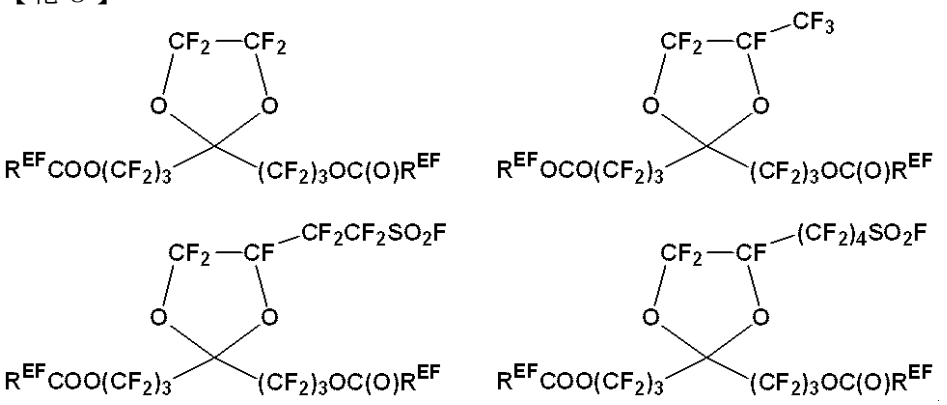


【００２８】

化合物ｃの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【００２９】

【化８】

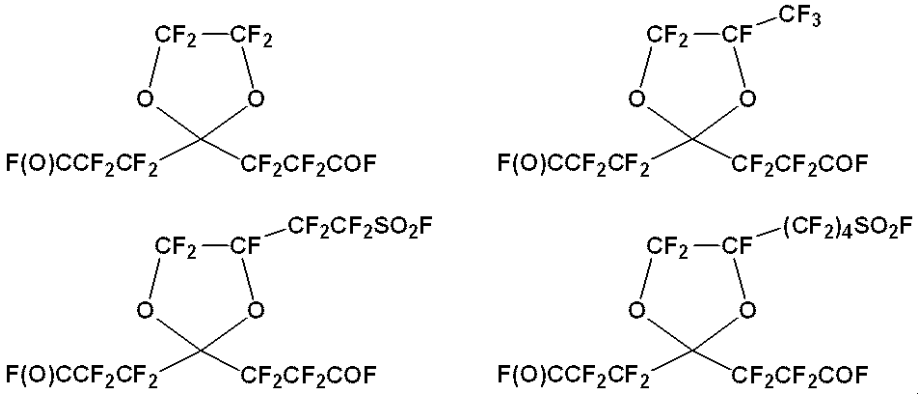


【００３０】

化合物ｂの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【００３１】

【化９】

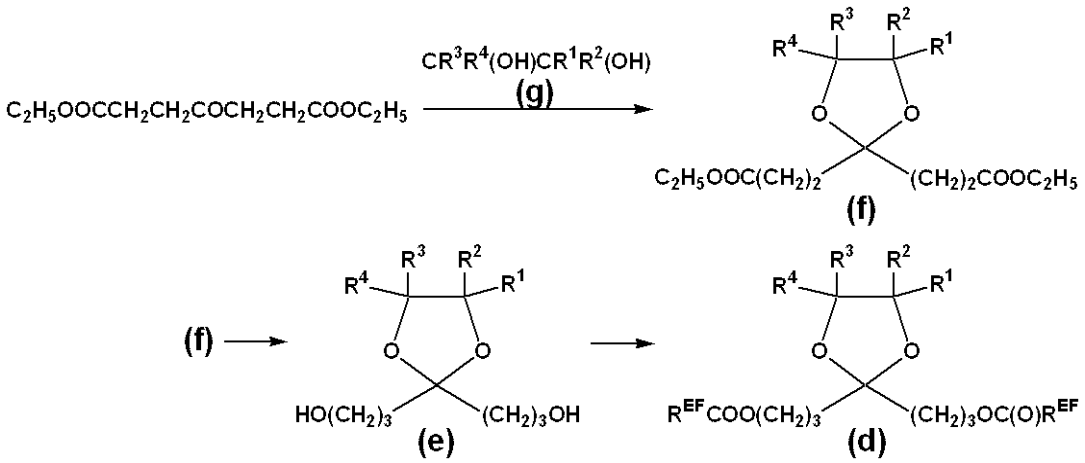


【００３２】

化合物ｄの製造方法としては、$C_2H_5OOC(CH_2)_2CO(CH_2)_2COOC_2CH_5$（化合物ｈ）と下記化合物ｇをアセタール化反応させて下記化合物ｆを得て、つぎに該化合物ｆを還元反応させて化合物ｅを得て、つぎに該化合物ｅと式R^{EF}－ＣＯＦで表される化合物をエステル化反応させる化合物ｄの製造方法が挙げられる。

【００３３】

【化１０】



【００３４】

アセタール反応、還元反応およびエステル化反応は公知の方法にしたがって行うのが好ましい。

アセタール化反応は、酸触媒の存在下に行うのが好ましい。酸触媒としては、無機酸（たとえば塩酸、硫酸等。）、ルイス酸（４塩化チタン、３フッ化ホウ素エーテラート、塩化アルミニウム等。）、有機酸（メタンスルホン酸、ベンズフルオロスルホン酸ポリマー等。）が挙げられる。

還元反応は、還元剤の存在下に行うのが好ましい。還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、ＤＩＢＡＬ－Ｈ（商品名）、Ｒｅｄ－Ａｌ（商品名）等が挙げられる。

エステル化反応は、国際公開第０３／０３７８８５号パンフレットに記載の方法にしたがうのが好ましい。

【００３５】

化合物ｇの具体例としては、$CH_2(OH)CH_2(OH)$、$CH_2(OH)CH(OH)CH_3$、$CH_2(OH)CH(OH)CH_2CH_2SO_2F$、$CH_2(OH)CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2F$等が挙げられる。

【００３６】

化合物ｇは、公知の方法で合成できる原料であるか、または下記化合物ｉを酸化反応させて得るのが好ましい。

$CR^3R^4=CR^1R^2$　　（ｉ）。

化合物ｉとしては、下記化合物ｉ－１が挙げられる。

$CH_2=CH(CH_2)_nSO_2F$　（ｉ－１）

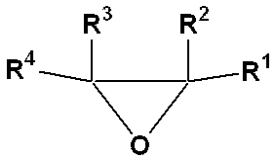
化合物ｉ－１の製造方法としては、式$CH_2=CH(CH_2)_nBr$で表される化合物をNa_2SO_3水溶液で処理して式$CH_2=CH(CH_2)_nSO_3Na$で表される化合物を得て、つぎに該化合物を２，２－ジフルオロ－１，３－ジメチルイミダゾリジンと反応させる方法が挙げられる。

【００３７】

また、前記化合物ｄの製造方法において化合物ｇの代わりに下記化合物ｊを用いてもよい。

【００３８】

【化１１】



(j)

【００３９】

本発明の化合物ａは、分子内に$-CF=CF_2$基を２個有する化合物であり、該基の重合性を利用して重合体を得ることができる。また$-SO_2F$基を含む化合物ａは、式$-SO_2(OM)$で表される基を含む化合物ａ（ただし、Ｍは水素原子または対イオンを示す。以下同様。）に容易に変換できる。対イオンとしては、ナトリウムイオンまたはカリウムイオンが好ましい。

【００４０】

本発明は、化合物ａが重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体を提供する。

本発明の含フッ素重合体は、化合物ａを単独重合させて得た単独重合体であってもよく、化合物ａと化合物ａ以外のモノマー（以下、コモノマーという。）とを共重合させて得た共重合体であってもよい。単独重合体は化合物ａに基づく繰り返し単位（以下、単位Ａという。）からなる含フッ素重合体であり、共重合体は単位Ａとコモノマーに基づく繰り返し単位（以下、単位Ｂという。）を含む含フッ素重合体である。

【００４１】

本発明の含フッ素重合体は全繰り返し単位に対して単位Ａを、０モル％超１００モル％以下含むのが好ましく、０．１モル％～９０モル％含むのがより好ましく、１０～４０モル％含むのが特に好ましい。本発明の含フッ素重合体が単位Ｂを含む場合、含フッ素重合体は全繰り返し単位に対して単位Ｂを、０モル％超１００モル％未満含むのが好ましく、９９．９モル％～１０モル％含むのがより好ましく、９０～６０モル％含むのが特に好ましい。

【００４２】

コモノマーは、フッ素原子を含まないコモノマーであっても、フッ素原子を含むコモノマーであってもよい。

【００４３】

フッ素原子を含むコモノマーの具体例としては、$CH_2=CHF$、$CH_2=CF_2$、$CF_2=CFCl$、$CF_2=CF_2$、式$CF_2=CF-W^{F1}$で表される化合物（ただし、W^{F1}は１価含フッ素有機基である。以下同様。）（以下、化合物ｍ１という。）、式$CH_2=CH-W^{F1}$で表される化合物（以下、化合物ｍ２という。）、ペルフルオロ（２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール）またはペルフルオロ（２－メチレン－１，３－ジオキソラン）が挙げられる。

【００４４】

化合物ｍ１の具体例としては、$CF_2=CFCF_3$、$CF_2=CFCF_2Br$、$CF_2=CFCF_2I$、$CF_2=CFOCF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$、$CF_2=$

$CFCF_2OCF_2CF_2CF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$、$CF_2=CFOCF_2CF_2OCF=CF_2$、$CF_2=CFCF_2CF_2SO_2F$、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$、$CF_2=CFOCCF_2(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$等が挙げられる。

【００４５】

化合物ｍ２の具体例としては、$CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CF_2$、$CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CF_2H$、$CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CF_2Br$、$CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CF_2I$等が挙げられる。

【００４６】

フッ素原子を含まないコモノマーの具体例としては、$CH_2=CH_2$、$CH_2=CHCl$、$CH_2=CHBr$、$CH_2=CHI$、$CH_2=CHCH_3$、$CH_2=CHCH_2Cl$、$CH_2=CHCH_2Br$、$CH_2=CHCH_2I$等が挙げられる。

【００４７】

化合物ａの重合は、重合開始剤の存在下に行うのが好ましい。重合開始剤は、重合の最初から添加してもよく、重合の途中から添加してもよい。重合開始剤は、モノマーの総量に対して０.０００１～３質量％を用いるのが好ましく、０.００１～１質量％を用いるのが特に好ましい。

【００４８】

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましい。ラジカル重合開始剤としては、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩、４，４－アゾビス（４－シアノペンタン酸）、２，２－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、１，１－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ベンゾイルペルオキシド、ペルフルオロノナノイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシド、$(CF_3CF_2CF_2COO)_2$、$(C_6F_5COO)_2$、$((CH_3)_2CO)_2$等の有機ペルオキシド、$K_2S_2O_8$、$(NH_4)_2S_2O_8$等の無機ペルオキシドが挙げられる。

【００４９】

また化合物ａの重合は、連鎖移動剤の存在下に行ってもよい。連鎖移動剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール等。）、クロロフルオロハイドロカーボン類（１，３－ジクロロ－１，１，２，２，３－ペンタフルオロプロパン、１，１－ジクロロ－１－フルオロエタン等。）、ハイドロカーボン類（ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等。）、ヨードフルオロハイドロカーボン類（１，４－ジヨードペルフルオロブタン、１－ブロモ－４－ヨードペルフルオロブタン等。）が挙げられる。

【００５０】

化合物ａの重合における圧力（ゲージ圧）は、０ＭＰａ超２０ＭＰａ以下が好ましく、０．３ＭＰａ以上５ＭＰａ以下が特に好ましい。また化合物ａの重合における温度は、０℃以上１００℃以下が好ましく、１０℃以上８０℃以下が特に好ましい。

【００５１】

化合物ａの重合方法としては、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の公知の重合方法が挙げられる。

本発明の含フッ素重合体の分子量は、5×10^2～1×10^6が好ましい。

【００５２】

本発明の含フッ素重合体は、低屈折率性、撥水撥油性、透明性、耐熱性、機械的強度等の物性に優れる。本発明の含フッ素重合体は、光学材料（たとえば光導波路材料、光ファイバー材料、ペリクル材料、発光素子封止材料、レンズ材料等。）、電子材料（たとえば半導体層間絶縁膜、高周波素子保護膜、ディスプレイ表面保護膜等。）、撥水撥油材料（たとえばオイルシール剤等。）として有用である。

【００５３】

また本発明の含フッ素重合体のうち、フルオロスルホニル基を含む化合物ａが重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体は、イオン交換膜（食塩電解用のイオン交換膜等。）

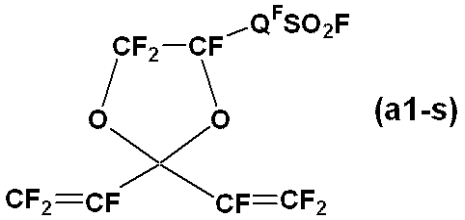
または固体高分子型燃料電池用の固体高分子電解質として好適であり、含フッ素重合体の軟化温度が高いことから、１２０℃以上で運転される固体高分子型燃料電池用の固体高分子電解質として特に好適である。この場合、該含フッ素重合体は、フルオロスルホニル基を加水分解または対イオンを含むアルカリ性水溶液中で処理して式－SO_2（OM）で表される基を含む含フッ素重合体に変換して用いるのが好ましい。

【００５４】

フルオロスルホニル基を含む化合物ａとしては、下記化合物ａ１－ｓが好ましい。

【００５５】

【化１２】



【実施例】

【００５６】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

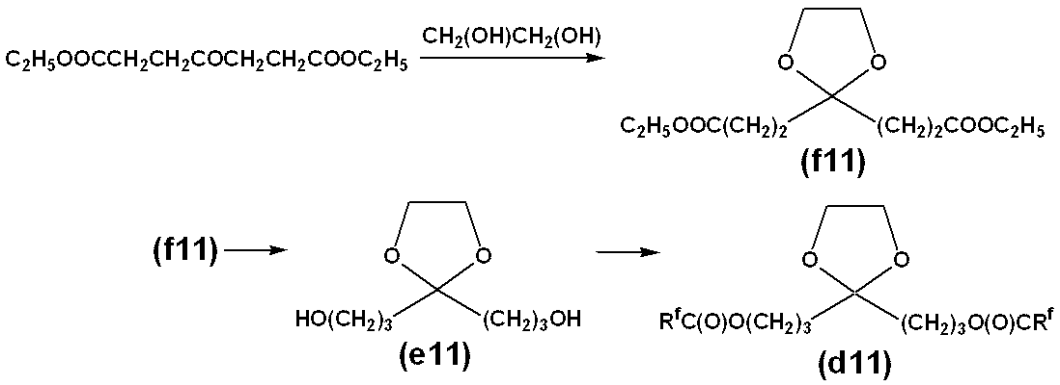
ジクロロペンタフルオロプロパンをＲ－２２５と、CF_2ClCF_2CHClFをＲ－２２５ｃｂと、CCl_2FCClF_2をＲ－１１３、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)$－基を$R^f$と、テトラメチルシランをＴＭＳと、ガスクロマトグラフィーをＧＣと、記す。純度はＧＣ分析によるピーク面積比から求めた。収率は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（内部標準：ニトロベンゼン）または^{19}Ｆ－ＮＭＲ（内部標準：ヘキサフルオロベンゼン）を用いて求めた。

【００５７】

［例１］化合物ｄ１１の製造例

【００５８】

【化１３】



【００５９】

［例１－１］化合物ｆ１１の製造例

温度計、ディーンスタークおよび撹拌機を備えた丸底フラスコ（内容積２Ｌ）に、脱水トルエン（１Ｌ）、$CH_2(OH)CH_2(OH)$（１５２ｇ）、ｐ－トルエンスルホン酸１水和物（１．８５ｇ）および$C_2H_5OCOCH_2CH_2COCH_2CH_2COOC_2H_5$（１２５ｇ）を加えた。フラスコをオイルバスに浸して加熱して、フラスコ内容液を撹拌しながら２４時間、還流させた。生成する水はディーンスタークによって分離して系外に排除した。

【００６０】

つぎにフラスコ内容液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で３回洗浄してから有機層を回収した。有機層を硫酸ナトリウム粉末で脱水してからエバポレーターで濃縮し、生成物（１３１ｇ）を得た。生成物を分析した結果、標記化合物の生成を確認した（収率８８％）

。

【００６１】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００．４ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、基準：ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．２５（６Ｈ）、１．９８（４Ｈ）、２．３７（４Ｈ）、３．９３（４Ｈ）、４．１２（４Ｈ）。

【００６２】

［例１－２］化合物ｅ１１の製造例

温度計、滴下漏斗および還流冷却管を備えたフラスコ（内容積５Ｌ）に、例１－１で得た生成物（１３１ｇ）および脱水トルエン（５００ｍＬ）を加えた。フラウコ内を２５～３５℃に保持しながら、Ｒｅｄ－Ａｌ（商品名）（３２６．７ｇ）を脱水トルエン（１．５Ｌ）に希釈した溶液をゆっくりとフラスコに滴下した。滴下終了後、フラスコ内を１２時間、撹拌してから水（２５０ｍＬ）を滴下した。

【００６３】

つぎにフラスコに１５質量％の水酸化ナトリウムを含む水溶液、クロロホルムを順に加えて２層分離液を得た。有機層を抽出し硫酸ナトリウム粉末で脱水してから、エバポレーターで濃縮して生成物（８８．３ｇ）を得た。生成物を分析した結果、標記化合物（純度９１％）の生成を確認した。

【００６４】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００．４ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、基準：ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．６６～１．７６（８Ｈ）、２．０６（２Ｈ）、３．６４（４Ｈ）、３．９８（４Ｈ）。

【００６５】

［例１－３］化合物ｄ１１の製造例

氷浴下の、温度計および滴下ロートを備えたフラスコ（内容積１Ｌ）に、例１－２で得た生成物（８８．３ｇ）、Ｒ－２２５とアセトンの混合溶媒（３００ｍＬ）およびＮａＦ粉末（１１６ｇ）を加えて撹拌した。フラスコ内を１０℃未満に保持し撹拌しながら式Ｒ^{f}－ＣＯＦで表される化合物（３３７．８ｇ）をゆっくり滴下した。滴下終了後、フラスコ内を２５℃に保持して１２時間、撹拌した。

【００６６】

つぎにフラスコ内容液を加圧ろ過してＮａＦを除去してからエバポレーターで濃縮して、混合溶媒と未反応の化合物ｅ１１を除去した濃縮液を得た。濃縮液をＲ－２２５で希釈してから、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で３回、イオン交換水で３回、順に洗浄した。

【００６７】

つづいて硫酸マグネシウム粉末で脱水してから、エバポレーターで濃縮して粗生成物を得た。粗生成物を減圧蒸留して、淡黄色の留分（２３０．７ｇ）を得た。留分を分析した結果、標記化合物（純度９６．８％、収率６１％）の生成を確認した。

【００６８】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００．４ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、基準：ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：１．６６～１．８６（８Ｈ）、３．９５（４Ｈ）、４．３９（４Ｈ）。

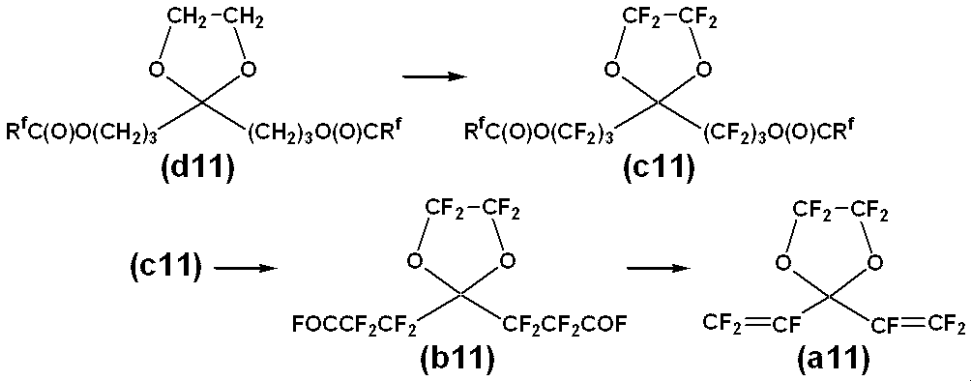
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（２８２．６ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、基準：ＣＦＣｌ$_{3}$）δ（ｐｐｍ）：－７９．９～－８０．６（２Ｆ）、－８１．８（６Ｆ）、－８２．７（６Ｆ）、－８６．８～－８７．４（２Ｆ）、－１３０．３（４Ｆ）、－１３２．２（２Ｆ）。

【００６９】

［例２］化合物ａ１１の製造例

【００７０】

【化１４】



【００７１】

［例２－１］化合物ｃ１１の製造例

オートクレーブ（内容積３Ｌ、ステンレス鋼製）に、式R^f－ＣＯＦで表される化合物（４６１１ｇ）を入れ撹拌し、オートクレーブ内温を２０℃に保持した。オートクレーブのガス出口部には、２０℃に保持した冷却器、ＮａＦペレット充填層、および－１０℃に保持した冷却器を直列に設置した。また－１０℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。オートクレーブに窒素ガスを２５℃で１時間吹き込んでから、窒素ガスで２５％に希釈したフッ素ガス（以下、２５％フッ素ガスと記す。）を流量２９．９Ｌ／ｈで１時間、吹き込んだ。

【００７２】

つぎにオートクレーブに、２５％フッ素ガスを同じ流量で吹き込みながら例１で得た化合物ｄ１１（２０５．６ｇ）を式R^f－ＣＯＦで表される化合物で３３質量％に希釈した溶液を、流量６９．９Ｌ／ｈで供給した。なお供給は、オートクレーブ内容液の体積を一定に保つために、オートクレーブ内溶液を連続的に抜き出しつつ行った。化合物ｄ１１の供給終了後、２５％フッ素ガスを９．６時間供給し、さらに窒素ガスを０．５時間供給してから、オートクレーブ内溶液を回収した。該内容液と抜き出した内溶液を併せた反応粗液の総量は４３１９ｇであった。反応粗液を分析した結果、化合物ｃ１１の生成を確認した（収率６８％）。反応粗液を単蒸留により精製して、化合物ｃ１１が主成分である溶液（２４０ｇ）を得た。

【００７３】

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（２８２．７ＭＨｚ、溶媒$CDCl_3$、基準：$CFCl_3$）δ（ｐｐｍ）：－７９．６～－８０．２（２Ｆ）、－８２．１～－８２．３（１６Ｆ）、－８６．５～－８７．５（６Ｆ）、－１１９．６（４Ｆ）、－１２５．０（４Ｆ）、－１３０．３（４Ｆ）、－１３２．３（２Ｆ）。

【００７４】

［例２－２］化合物ｂ１１の製造例

温度計および滴下漏斗を備えた反応器に、例２－１で得た溶液（１９０ｇ）およびＫＦ（３ｇ）を投入して、反応器内を１００～１３０℃に保持しながら激しく撹拌した。塔頂部には水冷の留出ライン、コールドトラップ、留出液をうけるフラスコを順に設置した。反応器内溶液とフラスコ内溶液を回収し、フィルターで濾過してから蒸留して淡黄色の留分を得た（３４．６ｇ）。溶液を分析した結果、標記化合物（純度９１．４％、収率４６％）の生成を確認した。留分は精製することなく、次の反応に使用した。

【００７５】

［例２－３］化合物ａ１１の製造例

３４０℃に保持したＵ字反応管（内径１６ｍｍ、ＳＵＳ製）に活性化したガラスビーズ（７０ｍＬ）を充填した。反応管の出口には液体窒素で冷却したトラップ管を設けた。Ｕ字型反応管に、例２－２で得られた留分（３４ｇ）を３．３８ｍＬ／ｈの流量で、５．９Ｌ／ｈの流量の窒素ガスと併せて導入した。留分の導入終了後、さらに１時間、窒素ガスのみを導入してから、トラップ管に留出した液状サンプル（２５ｇ）を回収した。液状サ

ンプルを分析した結果、標記化合物（反応率９９％、選択率６０％）の生成を確認した。

【００７６】

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（２８２．７ＭＨｚ、溶媒ＣＤＣｌ$_3$、基準：ＣＦＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：－８３．４（４Ｆ）、－８８．９（２Ｆ）、－１０４．６（２Ｆ）、－１８５．４（２Ｆ）。

【産業上の利用可能性】

【００７７】

本発明の化合物は、重合性の化合物として有用である。本発明の化合物が重合したモノマー単位を含む含フッ素重合体は、光学材料、電子材料、撥水撥油材料、イオン交換膜用材料、固体高分子型燃料電池用電解質材料等として有用である。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J100 AC23Q AC24Q AC26Q AC27Q AC31Q AC37Q AE38Q AE39Q AQ01P BA57P
BB07P BB12P BB18P BC59P CA01 CA03 DA01 FA03 FA04 FA18
FA19 FA20 FA28 FA29 JA15 JA16 JA20 JA32 JA43
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CX05 EE19 HH05