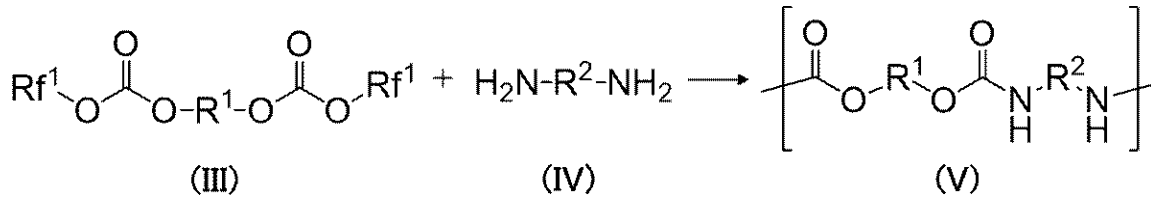


【化2】



[式中、

R f¹およびR¹は前記と同義を示し、

R²は二価有機基を示す。]

10

【請求項2】

塩基の存在下、式(I)で表されるフルオロカーボネート化合物と式(II)で表される二価アルコール化合物とを反応させる請求項1に記載の方法。

【請求項3】

R¹が、ハロゲノ基で置換されてもよいC₂₋₁₀アルカンジイル基である請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

R¹が式 - R³ - [- X - R³ -]_m - (XはOまたはSを示し、R³は、ハロゲノ基で置換されてもよいC₁₋₈アルカンジイル基を示し、mは、1以上、180以下の整数を示す。)で表される二価有機基である請求項1または2に記載の方法。

20

【請求項5】

R²が、ハロゲノ基で置換されてもよいC₂₋₁₀アルカンジイル基である請求項1~4のいずれかに記載の方法。

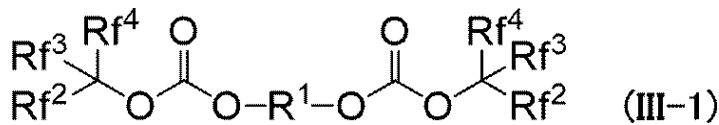
【請求項6】

R²がC₁₋₆アルカンジイル - C₆₋₁₂アリールジイル - C₁₋₆アルカンジイル基である請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

下記式(III-1)で表されることを特徴とするビスカーボネート化合物。

【化3】



30

[式中、

R f²は、Hまたはフルオロ基を有する脂肪族炭化水素基を示し、

R f³とR f⁴は、独立して、フルオロ基を有する脂肪族炭化水素基を示し、

R¹は二価の有機基を示す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高品質なポリウレタンを効率的に製造するための方法に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは、柔軟性や弾性に優れることから、伸縮性の高い樹脂や繊維の原料とすることができる一方で、その化学構造の調整により硬く強靱なものとすることもできる。その他、低温特性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐油性などに優れる非常に優れた素材である。

【0003】

ポリウレタンは、一般的に、ジイソシアネート化合物と二価アルコール化合物とを反応させることにより製造される。しかし、イソシアネート化合物には毒性が懸念されている上に、反応性に富み、水とも容易に反応するため、低湿度や低温など、保存には厳しい条

50

件が必要である。また、イソシアネート化合物の代わりにホスゲンを用いてもポリウレタンは製造することが可能であり、イソシアネート化合物自体も、工業的には一級アミン化合物とホスゲンを反応させることにより合成される（特許文献1等）。しかしホスゲンは水と容易に反応して塩化水素を発生させたり、毒ガスとして利用された歴史があるなど、有毒な化合物である。また、ホスゲンを用いて製造された化合物には塩素成分が残留する。例えば非特許文献1には、ホスゲンから製造されたポリカーボネートには、たとえ徹底的に精製しても数10ppmから数100ppmの塩化物化合物が含まれると記載されている。ホスゲンを用いて製造されたポリウレタンにも塩素成分が残留するが、ポリウレタンに残留した塩素成分はポリウレタンの黄変の原因となったり、金属や生体に悪影響を及ぼす。そこで、イソシアネート化合物やホスゲンを用いることなくポリウレタンを製造する技術が検討されている。

10

【0004】

例えば特許文献2および非特許文献2, 3には、ニトロ基やフルオロ基で置換されていてもよいジフェニルカーボネートとジアミノ化合物を反応させることによりポリウレタンを製造する技術が開示されている。しかし、ジフェニルカーボネート自体が一般的にはホスゲンとフェノールを反応させて合成されるものであるし、ホスゲンを用いずにジフェニルカーボネートを合成する方法は工程数が多い（非特許文献4）。それに対して本発明者らは、ジフェニルカーボネート等のカーボネート誘導体を安全かつ効率的に製造することができる方法を開発している（特許文献3, 4）。

【0005】

なお、特許文献5には、二次電池のための非水電解質の非水溶媒として、フルオロ基を有していても良いビスカーボネート化合物が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第2017/104709号パンフレット

【文献】米国特許第9062160号明細書

【文献】国際公開第2018/211952号パンフレット

【文献】国際公開第2018/017349号パンフレット

【文献】特開平10-149840号公報

30

【非特許文献】

【0007】

【文献】FUKUOKA Shinsuke *et al.*, *Polymer Journal*, Vol. 39, No. 2, pp. 91 - 114 (2007)

【文献】Daniela M. Fidalgo *et al.*, *Journal of Polymer Science Part A*, 2013, 51, pp. 463 - 470

【文献】Amaury Bossion *et al.*, *Langmuir*, 2017, 33, pp. 1959 - 1968

【文献】小宮強介, 正本順三, 日本生産管理学会論文誌, Vol. 11, No. 2, pp. 109 - 114 (2005年)

40

【発明の概要】

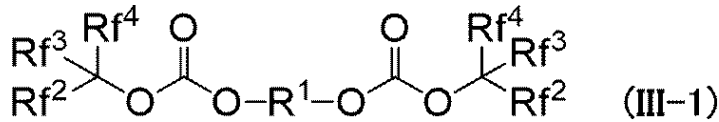
【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述した通り、イソシアネート化合物やホスゲンを用いることなくジフェニルカーボネートを用いてポリウレタンを製造する技術は既が開発されている。しかし本発明者らは、上記反応ではフェノールが副生するが、ビスカーボネート化合物やポリウレタンからフェノールを完全に除去することができず、ポリウレタンに残留し、この残留フェノールが容易に酸化されてポリウレタンの着色や重合度低下の原因になるなど、ポリウレタンの品質を貶めることを見出した。また、本発明者らは、かかる残留フェノールが重合反応を阻害することも実験的に見出した。

50

【化3】



〔式中、

Rf²は、Hまたはフルオロ基を有する脂肪族炭化水素基を示し、Rf³とRf⁴は、独立して、フルオロ基を有する脂肪族炭化水素基を示し、R¹は二価の有機基を示す。〕

【発明の効果】

【0011】

本発明方法によれば、有毒なイソシアネート化合物を使用することなくポリウレタンを製造することができる。また、ホスゲンの代替品であるジフェニルカーボネートも使用する必要がなく、ジフェニルカーボネート由来の副生物であり、ポリウレタンの着色や重合度低下の原因となるフェノールが残留する余地はない。その代わり、フルオロアルコールが残留し得るが、その残留量はジフェニルカーボネートを使用した場合のフェノール残留量に比べて少なく、且つ残留したフルオロアルコールはポリウレタンにかえて好ましい特性を付与し得る。よって本発明は、高品質なポリウレタンを安全かつ効率的に製造することができる技術として、産業上非常に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明に係るポリウレタンの製造方法は、式(I)で表されるフルオロカーボネート化合物と、式(II)で表される二価アルコール化合物とを反応させることにより、式(III)で表されるビスカーボネート化合物を得る工程、および、式(III)で表されるビスカーボネート化合物と、式(IV)で表される二価アミノ化合物とを反応させることにより、式(V)で表されるポリウレタンを得る工程を含む。以下、各工程につき説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。なお、以下、「式(x)で表される化合物」を「化合物(x)」と略記する。

【0013】

1. ビスカーボネート化合物の製造工程

本工程では、フルオロカーボネート化合物(I)と二価アルコール化合物(II)とを反応させることにより、ビスカーボネート化合物(III)を得る。本発明では、二価アミノ化合物(IV)中のR²基とビスカーボネート化合物(III)中のR¹との組み合わせにより、ポリウレタンに、高強度、柔軟性、撥水性など所望の特性を付与することが可能になる。

【0014】

従来、ホスゲンの代替品として開発されたジフェニルカーボネートと二価アルコール化合物(II)を反応させれば、ビスカーボネート化合物(III)が生成する。しかしその場合には、ジフェニルカーボネート由来のフェノールが副生する。フェノールは常温で固体であるために、例えば蒸留によりビスカーボネート化合物(III)から除去しようとすると、蒸留が進行するにつれ粗組成物の粘度が上昇し、完全に除去することは難しくなる。残留したフェノールは、本発明者らの実験的知見によれば重合反応を阻害し、また、目的化合物であるポリウレタンにも残留し、残留したフェノールは非常に酸化され易いため、ポリウレタンの着色の原因になる。

【0015】

それに対して本発明では、フルオロカーボネート化合物(I)を用いる。フルオロカーボネート化合物(I)と二価アルコール化合物(II)との反応では、フルオロアルコールが副生するが、フルオロアルコールはフェノールに比べて除去し易い。また、たとえフルオロアルコールがポリウレタンに残留しても、フェノールに比べて明らかに酸化され難くポリウレタンの透明度に悪影響を与えないであろうし、かえて撥水性、防汚性、耐候

10

20

30

40

50

性、耐摩耗性など、フルオロ基に起因する好ましい特性がポリウレタンに付与され得る。

【0016】

フルオロカーボネート化合物(I)中のR_fは、独立して、フルオロ基を有する脂肪族炭化水素基を示す。フルオロ基を有する脂肪族炭化水素基としては、例えば、フルオロ基を有するC₁₋₁₀一価鎖状脂肪族炭化水素基、フルオロ基を有するC₃₋₁₀一価環状脂肪族炭化水素基、およびこれら2以上、5以下の基が結合した一価有機基を挙げることができる。

【0017】

「C₁₋₁₀一価鎖状脂肪族炭化水素基」は、炭素数1以上、10以下の直鎖状または分枝鎖状の一価飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えばC₁₋₁₀一価鎖状脂肪族炭化水素基としては、C₁₋₁₀アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、およびC₂₋₁₀アルキニル基を挙げることができる。

10

【0018】

C₁₋₁₀アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、2,2-ジメチルエチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、4-メチル-2-ペンチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル等である。好ましくはC₂₋₈アルキル基であり、より好ましくはC₄₋₆アルキル基である。

【0019】

C₂₋₁₀アルケニル基としては、例えば、エテニル(ビニル)、1-プロペニル、2-プロペニル(アリル)、ブテニル、ヘキセニル、オクテニル、デセニル等である。好ましくはC₂₋₈アルケニル基であり、より好ましくはC₄₋₆アルケニル基である。

20

【0020】

C₂₋₁₀アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ヘキシニル、オクチニル、ペンタデシニル等である。好ましくはC₂₋₈アルキニル基であり、より好ましくはC₂₋₆アルキニル基である。

【0021】

「C₃₋₁₀一価環状脂肪族炭化水素基」は、炭素数1以上、10以下の環状の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えばC₃₋₁₀シクロアルキル基、C₄₋₁₀シクロアルケニル基、およびC₄₋₁₀シクロアルキニル基を挙げることができる。

【0022】

2以上、5以下のC₁₋₁₀一価鎖状脂肪族炭化水素基とC₃₋₁₀一価環状脂肪族炭化水素基が結合した一価有機基としては、例えば、C₃₋₁₀一価環状脂肪族炭化水素基-C₁₋₁₀二価鎖状脂肪族炭化水素基や、C₁₋₁₀一価鎖状脂肪族炭化水素基-C₃₋₁₀二価環状脂肪族炭化水素基-C₁₋₁₀二価鎖状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

30

【0023】

フルオロ基を有する脂肪族炭化水素基におけるフルオロ基の置換基数は、置換可能であれば特に制限されないが、フルオロ基が多いほどフルオロカーボネート化合物(I)の反応性は高くなるので、2以上が好ましく、3以上がより好ましい。上記置換基数の上限に関しては、例えば、20以下とすることができ、15以下が好ましい。また、脂肪族炭化水素基としてはsec-アルキル基またはtert-アルキル基が好ましく、第1位炭素以外の炭素において全ての水素原子がフルオロ基に置換されたsec-パーフルオアルキル基またはtert-アルキル基がより好ましい。更に、フルオロカーボネート化合物(I)は、フルオロ基に加えて、同じく電子吸引性基であるクロロ基、プロモ基、およびヨード基から選択されるハロゲノ基に置換されていてもよい。

40

【0024】

フルオロカーボネート化合物(I)は、市販のものがあれば市販のものを使用すればよいし、合成してもよい。フルオロカーボネート化合物(I)は、例えばホスゲンを用いた常法により合成できるが、トリクロロ酢酸のフルオロ脂肪族炭化水素エステルとフルオロアルコールとの反応や、ホスゲンを用いないWO2018/211953に記載の方法を用いても合成することができる。

50

【 0 0 2 5 】

フルオロカーボネート化合物 (I) としては、例えば、ビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) カーボネート、ビス (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル) カーボネート、ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピル) カーボネート、ビス (1 , 1 , 1 , 2 , 2 , 4 , 5 , 5 , 5 - ノナフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - 3 - ペンチル) カーボネート、ビス [1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロパン - 2 - イル] カーボネート、ビス (2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピル) カーボネート、ビス (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロペンチル) カーボネート、ビス (2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロシクロペンチル) カーボネートが挙げられる。

10

【 0 0 2 6 】

二価アルコール化合物 (I I) 中の R¹ は、二価の有機基を示す。R¹ としては、例えば、C₁₋₁₀ 二価鎖状脂肪族炭化水素基、C₃₋₁₀ 二価環状脂肪族炭化水素基、C₆₋₁₅ 二価芳香族炭化水素基、およびこれら 2 以上、5 以下の基が結合した二価有機基が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

「C₁₋₁₀ 二価鎖状脂肪族炭化水素基」は、炭素数 1 以上、10 以下の直鎖状または分枝鎖状の二価飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば C₁₋₁₀ 二価鎖状脂肪族炭化水素基としては、C₁₋₁₀ アルカンジイル基、C₂₋₁₀ アルケンジイル基、および C₂₋₁₀ アルキンジイル基を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

C₁₋₁₀ アルカンジイル基としては、例えば、メチレン、エチレン、n - プロピレン、イソプロピレン、n - ブチレン、1 - メチルプロピレン、2 - メチルプロピレン、1, 1 - ジメチルエチレン、2, 2 - ジメチルエチレン、n - ペンチレン、n - ヘキシレン、n - ヘプチレン、n - オクチレン、n - デシレン等である。好ましくは C₂₋₁₀ アルカンジイル基または C₁₋₈ アルカンジイル基であり、より好ましくは C₁₋₆ アルカンジイル基または C₁₋₄ アルカンジイル基である。

20

【 0 0 2 9 】

C₂₋₁₀ アルケンジイル基としては、例えば、エテニレン (ビニレン)、1 - プロペニレン、2 - プロペニレン (アリレン)、ブテニレン、ヘキセニレン、オクテニレン、デセニレン等である。好ましくは C₂₋₈ アルケンジイル基であり、より好ましくは C₂₋₆ アルケンジイル基または C₂₋₄ アルケンジイル基である。

30

【 0 0 3 0 】

C₂₋₁₀ アルキンジイル基としては、例えば、エチニレン、プロピニレン、ブチニレン、ヘキシニレン、オクチニレン、ペンタデシニレン等である。好ましくは C₂₋₈ アルキンジイル基であり、より好ましくは C₂₋₆ アルキンジイル基または C₂₋₄ アルキンジイル基である。

【 0 0 3 1 】

「C₃₋₁₀ 二価環状脂肪族炭化水素基」は、炭素数 1 以上、10 以下の環状の二価飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば、C₃₋₁₀ シクロアルカンジイル基、C₃₋₁₀ シクロアルケンジイル基、および C₃₋₁₀ シクロアルキンジイル基を挙げることができる。C₃₋₁₀ シクロアルカンジイル基としては、例えば、シクロブタンジイル、シクロプロパンジイル、シクロヘキサジイル、アダマンタンジイルが挙げられる。

40

【 0 0 3 2 】

「C₆₋₁₅ 二価芳香族炭化水素基」とは、炭素数が 6 以上、15 以下の二価芳香族炭化水素基をいう。例えば、フェニレン、インデニレン、ナフチレン、ビフェニレン、フェナレニレン、フェナントレニレン、アントラセニレン等であり、好ましくは C₆₋₁₂ 二価芳香族炭化水素基であり、より好ましくはフェニレンである。

【 0 0 3 3 】

C₁₋₁₀ 二価鎖状脂肪族炭化水素基、C₃₋₁₀ 二価環状脂肪族炭化水素基、および C₆₋₁₅ 二価芳香族炭化水素基から選択される 2 以上、5 以下の基が結合した二価有機基としては、

50

例えば、 C_{3-10} 二価環状脂肪族炭化水素基 - C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基、 C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基 - C_{3-10} 二価環状脂肪族炭化水素基、 C_{6-15} 二価芳香族炭化水素基 - C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基、 C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基 - C_{6-15} 二価芳香族炭化水素基、 C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基 - C_{3-10} 二価環状脂肪族炭化水素基 - C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基、 C_{3-10} 二価環状脂肪族炭化水素基 - C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基 - C_{3-10} 二価環状脂肪族炭化水素基、および C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基 - C_{6-15} 二価芳香族炭化水素基 - C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

【0034】

二価アルコール化合物(II)中の上記二価有機基は、フルオロ、クロロ、プロモ、およびヨードから選択される1以上のハロゲノ基で置換されていてもよい。また、 C_{3-10} 二価環状脂肪族炭化水素基および C_{6-15} 二価芳香族炭化水素基は、エーテル基(-O-)を含んでいてもよく、更に、ハロゲノ基の他、 C_{1-6} アルキル基で置換されていてもよい。置換基としては、フルオロが好ましい。

10

【0035】

二価アルコール化合物(II)としては、例えば、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、イソソルピドが挙げられる。

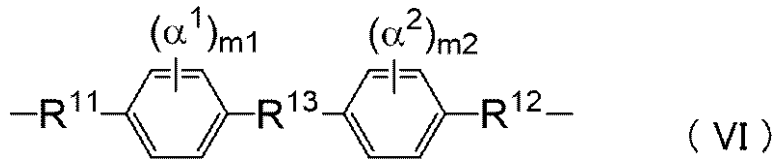
【0036】

二価アルコール化合物(II)中の R^1 としては、下記式(VI)で表される二価有機基を挙げることができる。

20

【0037】

【化4】



【0038】

[式中、

R^{11} と R^{12} は、独立して、 $-(CR^{14}R^{15})_{m_3}-$ 、または $-(-O-(CR^{14}R^{15})_{m_4}-)_{m_5}-$ (式中、 R^{14} と R^{15} は、独立して、Hまたは C_{1-6} アルキル基を表し、 m_3 は0以上、10以下の整数を表し、 m_4 は1以上、10以下の整数を表し、 m_5 は1以上、10以下の整数を表し、 m_3 または m_4 が2以上の整数である場合、複数の R^{14} と R^{15} は互いに同一であっても異なってもよい)を表し、

30

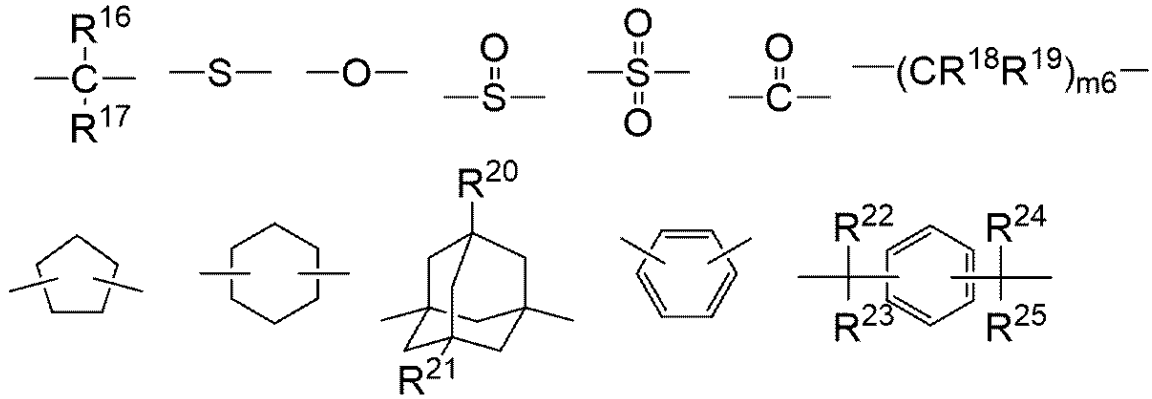
R^{13} は、以下のいずれかの二価有機基を示し、

【0039】

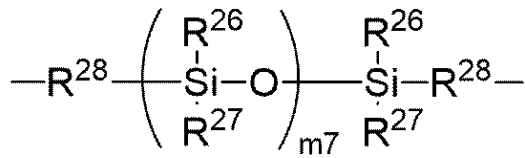
40

50

【化5】



10



【0040】

(式中、

R¹⁶とR¹⁷は、独立して、H、ハロゲン基、置換基 を有してもよいC₁₋₂₀脂肪族炭化水素基、置換基 を有してもよいC₁₋₂₀アルコキシ基、置換基 を有してもよいC₆₋₂₀芳香族炭化水素基を表すか、或いはR¹⁶とR¹⁷が結合して、C₃₋₂₀炭素環または5 - 12員複素環を形成してもよく、

20

R¹⁸とR¹⁹は、独立して、HまたはC₁₋₆アルキル基を表し、m₆が2以上の整数である場合、複数のR¹⁸とR¹⁹は互いに同一であっても異なってもよく、

R²⁰ ~ R²⁷は、独立して、ハロゲン基、置換基 を有してもよいC₁₋₂₀脂肪族炭化水素基、置換基 を有してもよいC₁₋₂₀アルコキシ基、または置換基 を有してもよいC₆₋₁₂芳香族炭化水素基を表し、

R²⁸は置換基 を有してもよいC₁₋₉アルカンジイル基を表し、

m₆は1以上、20以下の整数を表し、

m₇は1以上、500以下の整数を表す。)]

30

置換基¹と置換基²は、独立して、ハロゲン基、C₁₋₂₀脂肪族炭化水素基、C₁₋₂₀アルコキシ基、C₃₋₂₀シクロアルキル基、C₆₋₂₀芳香族炭化水素基、C₇₋₂₀アラルキル基、C₆₋₂₀芳香族炭化水素オキシ基、およびC₃₋₂₀シクロアルコキシ基からなる群より選択される1以上の置換基を表し、

m₁とm₂は、独立して、0以上、4以下の整数を表し、

置換基³は、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₇アシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される1以上の置換基であり、

置換基⁴は、C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₇アシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される1以上の置換基である。]

40

【0041】

二価有機基(VI)中の-Ph-R¹³-Ph-としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールS、ビスフェノールTMC、ビスフェノールZ中の水酸基を除いた部分の二価有機基が挙げられる。

【0042】

二価有機基(VI)中の-(CR¹⁴R¹⁵)_{m3}-基としては単結合およびC₁₋₂アルキル基が挙げられ、または-(O-(CR¹⁴R¹⁵)_{m4}-)_{m5}-基としては-(O-CH₂CH₂-)_{m5}-、-(O-CH(CH₃)CH₂-)_{m5}-、および-(O-CH₂CH

50

(CH₃) -)_{m5} - が挙げられる。

【0043】

その他、二価アルコール化合物(II)中のR¹としては、式 - R³ - [- X - R³ -]_m - (XはOまたはSを示し、Oが好ましく、R³はC₁₋₈アルカンジイル基を示し、mは1以上、180以下の整数を示し、mが2以上の整数である場合、複数のXおよびR³はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。)で表される二価有機基が挙げられる。

【0044】

R³としては、エチレン基(-CH₂CH₂-)、プロピレン基[-CH(CH₃)CH₂-または-CH₂CH(CH₃)-]、およびテトラメチレン基(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)が挙げられる。

【0045】

mとしては、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上がより更に好ましく、また、160以下が好ましく、150以下がより好ましい。

【0046】

フルオロカーボネート化合物(I)と二価アルコール化合物(II)とを反応させる際、溶媒を使ってもよい。溶媒は、常温常圧で液体であり、且つ反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されないが、例えば、アセトニトリル等のニトリル系溶媒；ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。但し、フルオロカーボネート化合物(I)または二価アルコール化合物(II)の少なくとも一方が反応条件下で液体である場合には、溶媒を用いなくてもよい。コストや環境負荷の観点からは、溶媒を用いないことが好ましい。

【0047】

フルオロカーボネート化合物(I)と二価アルコール化合物(II)の量は、適宜調整すればよい。例えば、フルオロカーボネート化合物(I)または二価アルコール化合物(II)のうち一方の合成が難しい場合や高価である場合、一方に対する他方のモル比を5倍モル以上、20倍モル以下用いることができる。当該モル比としては15倍モル以下が好ましく、12倍モル以下がより好ましい。或いは、上記モル比を0.5倍モル以上、1.5倍モル以下とすることもできる。

【0048】

本工程1では、塩基の存在下、フルオロカーボネート化合物(I)と二価アルコール化合物(II)を反応させてもよい。塩基としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジアザビシクロウンデセン(DBU)、N-メチルモルホリン等の有機塩基；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム等の無機塩基が挙げられ、反応液に対する溶解性や適度な塩基性の観点からは有機塩基が好ましい。塩基の使用量は適宜調整すればよいが、例えば、フルオロカーボネート化合物(I)と二価アルコール化合物(II)のうちモル数の少ない方に対して、0.01倍モル以上、1倍モル以下用いることができる。但し、コストや残留の観点からは、塩基を用いないことが好ましい。

【0049】

反応温度は適宜調整すればよく、例えば、30 以上、120 以下とすることができる。また、使用する溶媒などに応じて、加熱還流条件下で反応を行ってもよい。反応時間も適宜調整すればよく、フルオロカーボネート化合物(I)または二価アルコール化合物(II)の少なくとも一方の消費がクロマトグラフィー等で確認されるまでや、予備実験などで決定すればよいが、例えば、1時間以上、50時間以下とすることができる。

【0050】

反応後は、通常の後処理を行うことができる。例えば、反応液に、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル等の水不溶性溶媒と水を加えて分液し、目的化合物であるビスカーボネート化合物(III)を有機相に抽出する。有機相は、水や飽和食塩水などで洗

10

20

30

40

50

浄したり、無水硫酸ナトリウムや無水硫酸マグネシウムで乾燥してもよい。有機相を濃縮することで、ビスカーボネート化合物(III)が得られる。得られたビスカーボネート化合物(III)は、クロマトグラフィーや再結晶などで更に精製してもよいが、そのまま下記の工程2で用いてもよい。

【0051】

ビスカーボネート化合物(III)の内、上記ビスカーボネート化合物(III-1)からは、反応の際にフルオロアルコールが特に脱離し易いため、反応が速やかに進行する。特にR¹中にフルオロ基が含まれていない場合には反応が進行し難い場合があるが、ビスカーボネート化合物(III-1)は特に反応性が高いため、ビスカーボネート化合物(III-1)を用いればその様な場合でもポリウレタンを良好に製造することが可能になる。

10

【0052】

2. ポリウレタンの製造工程

本工程では、上記工程1で得たビスカーボネート化合物(III)と二価アミノ化合物(IV)とを反応させることにより、ポリウレタン(V)を得る。

【0053】

二価アミノ化合物(IV)中のR²は、二価の有機基を示す。二価アミノ化合物(IV)中のR²としては、二価アルコール化合物(II)中のR¹と同様の二価有機基が挙げられる。但し、二価アミノ化合物(IV)中のR²は、二価アルコール化合物(II)中のR¹と同一であってもよいし、異なってもよい。目的化合物であるポリウレタン(V)の多様な特性の観点からは、R¹とR²は互いに異なっていることが好ましい。

20

【0054】

ビスカーボネート化合物(III)と二価アミノ化合物(IV)とを反応させる際、溶媒を使ってもよい。溶媒は、常温常圧で液体であり、且つ反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン等の炭化水素溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒などが挙げられる。但し、ビスカーボネート化合物(III)と二価アミノ化合物(IV)の少なくとも一方が反応条件下で液体である場合には、溶媒を用いなくてもよい。但し、コストや環境負荷の観点からは、溶媒を用いないことが好ましい。

30

【0055】

ビスカーボネート化合物(III)と二価アミノ化合物(IV)の量は、適宜調整すればよい。例えば、ビスカーボネート化合物(III)1モルに対する二価アミノ化合物(IV)のモル比を、0.5倍モル以上、1.5倍モル以下とすることができる。当該モル比としては、0.8倍モル以上が好ましく、0.9倍モル以上がより好ましく、また、1.2倍モル以下が好ましく、1.1倍モル以下がより好ましい。

【0056】

本工程2の反応温度は適宜調整すればよく、例えば、10以上、200以上とすることができる。また、使用する溶媒などに応じて、加熱還流条件下で反応を行ってもよい。反応時間も適宜調整すればよく、ビスカーボネート化合物(III)または二価アミノ化合物(IV)の少なくとも一方の消費がクロマトグラフィー等で確認されるまでや、予備実験などで決定すればよいが、例えば、30分間以上、10時間以下とすることができる。

40

【0057】

反応後は、通常の後処理を行うことができる。例えば、目的化合物であるポリウレタン(V)は高分子であり、溶媒に対して不溶性を示すため、n-ヘキサン等の不活性溶媒で洗浄してもよい。また、洗浄後または洗浄することなく、乾燥するのみでもよい。

50

【 0 0 5 8 】

本発明によれば、毒性の高いイソシアネート化合物を用いることなく、ポリウレタンを簡便、安全、且つ効率的に製造することができる。また、本発明により製造されるポリウレタンは、その分子構造単位中の2つの二価有機基、即ちビスカーボネート化合物（ⅠⅠⅠ）中のR¹と二価アミノ化合物（ⅠⅤ）中のR²基との組み合わせにより、高強度、柔軟性、撥水性など所望の特性を有することが可能になる。更に残留し得るフルオロアルコールにより、ポリウレタンの品質が高まる場合もあり得る。

【 0 0 5 9 】

本願は、2020年5月11日に出願された日本国特許出願第2020-83148号に基づく優先権の利益を主張するものである。2020年5月11日に出願された日本国特許出願第2020-83148号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

10

【実施例】

【 0 0 6 0 】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

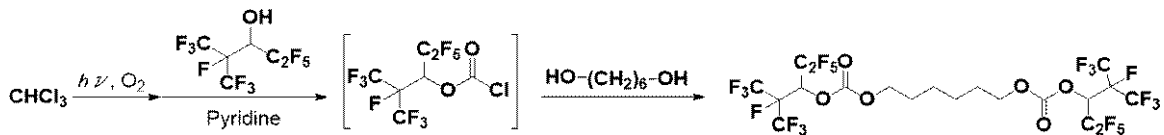
【 0 0 6 1 】

実施例1： 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

(1) 1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,2,2,4,5,5,5-ノナフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-3-ペンチルカーボネート)の合成

20

【化6】



三口円筒形フラスコ(42mm×200mm)内にクロロホルム(50mL, 620mmol)を入れ、0で3時間、酸素を1.0mL/minで吹き込みながら、フラスコの底部から2cmの位置に設置した低圧水銀ランプ(20W, 24mm×120mm, 253.7nmと184.9nmの紫外光を含む。)で光照射した。続いて、光照射を止め、反応液を-30に冷却し、1,1,1,2,2,4,5,5,5-ノナフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタノール(3.2g, 10mmol)とピリジン(3.2mL, 30mmol)を順に加え、2時間撹拌を行った。続いて、反応溶液に溶け込んでいるホスゲン等の光分解ガスを系中から除くため、反応液を50に昇温して2時間撹拌した。発生するガスは飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に通し、炭酸ガスに分解してから排出した。その後、1,6-ヘキサジオール(0.35g, 3mmol)を添加し、30で15時間撹拌した。反応液にジクロロメタンと水を加え、分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、ガラスチューブオープンを使った蒸留により、無色液体である目的化合物を得た(収率: 60%, 収量: 1.4g, 1.8mmol)。

30

¹H NMR(400MHz, CDCl₃, 20): ppm=6.01(ttt, J=19Hz, 6.6Hz, 3.6Hz, 2H, methine), 4.29(t, J=6.6Hz, 4H, methylene), 1.72(t, J=6.6Hz, 4H, methylene), 1.40(tt, J=6.6Hz, 4H, methylene)

40

¹⁹F NMR(376MHz, CDCl₃, 20): ppm=-73.87(m, 6F, -CF₃), -83.06(m, 3F, -CF₃), -122.90(m, 2F, -CF₂-), -182.84(m, 1F, -CF-)

¹³C NMR(125MHz, CDCl₃, 20): ppm=152.36, 119.92, 119.50, 119.261, 110.79, 89.65, 70.64, 67.84, 28.28, 25.11

IR(ATR): 2972, 2871, 1780, 1302, 1206, 1171, 11

50

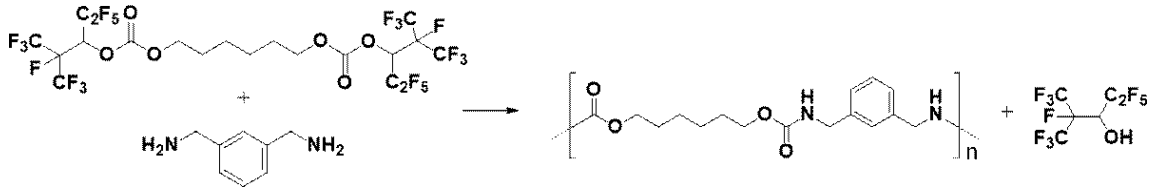
15, 970 cm⁻¹

FAB-MS: m/z calculated for [M+H]⁺(C₂₀H₁₄F₂₄O₆) 807.04, found 806.91

【0062】

(2) 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化7】



10

10 mLのサンプル瓶に1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,2,2,4,5,5-ノナフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-3-ペンチルカーボネート)(0.20 g, 0.5 mmol)、m-キシリレンジアミン(0.07 g, 0.5 mmol)、および溶媒としてトルエン(3 mL)を入れ、100 で1時間攪拌した。この反応物をn-ヘキサンで洗浄した後、吸引濾過し、60 で2時間真空乾燥させることにより、薄黄色固体の目的物を得た(収率: 61%, 収量: 93 mg, 0.3 mmol)。

¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, 20): 7.64(br., 2H, NH), 7.35-7.09(br., 4H, Phenyl), 4.14(d, 4H, methylene), 3.94(t, 4H, methylene), 1.53(br., 4H, methylene), 1.31(br., 4H, methylene)

20

IR(ATR): 3304, 2931, 1686, 1523, 1240, 1135, 1048 cm⁻¹

HPLCによる平均分子量(ポリスチレン標準): M_n = 3100, M_w = 5200, M_w/M_n = 1.7

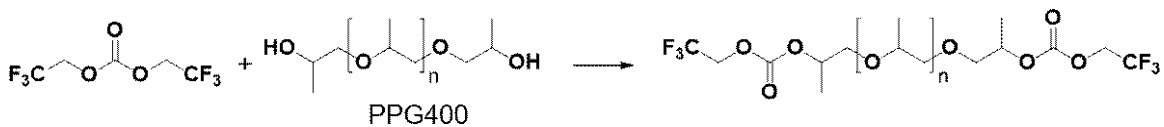
【0063】

実施例2: 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

(1) PPGビス(2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート)[B3FEC + ポリプロピレングリコール400(PPG)]の合成

30

【化8】



ビス(2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート)(3.39 g, 15.0 mmol)、および炭酸カリウム(55 mg, 0.4 mmol)をアセトニトリル(2 mL)に加えて混合し、溶液を調製した。当該溶液にポリプロピレングリコール400(2.0 g, 5.0 mmol)を添加し、50 で3時間攪拌した。当該反応液にジクロロメタンと水を加え、分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去することにより、淡黄色油状の目的物が得られた(収率: 90%, 収量: 2.92 g, 4.47 mmol)。

40

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, 293 K): / ppm = 4.94(sext, J = 6.0 Hz, 2H, methine), 4.50(q, J = 8.3 Hz, 4H, methylene), 3.39-3.62(m, methylene, methine), 1.31(dd, J = 6.8 Hz, 3.2 Hz, 6H, methyl), 1.13(m, methyl)

¹⁹F NMR(376 MHz, CDCl₃, 293 K): / ppm = -74.20

IR(ATR): = 2974, 2876, 1759, 1296, 1246, 1166, 1102, 991, 956 cm⁻¹

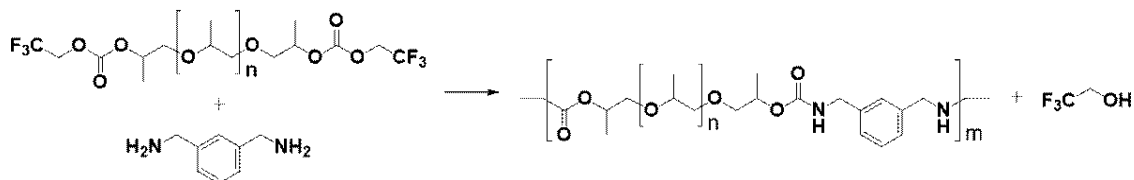
50

ESI - FT - MS : m/z calculated for $[M+Na]^+ [C_{12}H_{16}F_6O_7(C_3H_6O)_n]$ 409.07 + $n(58.04)$ ($n=3$), found 583.20 ($n=3$), 641.24 ($n=4$), 699.28 ($n=5$), 757.32 ($n=6$), 815.37 ($n=7$), 873.41 ($n=8$), 931.45 ($n=9$)

【0064】

(2) 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化9】



10

20 mL の一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコールビス(2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート) (1.96 g, 3.0 mmol)、および *m*-キシリレンジアミン (0.41 g, 3.0 mmol) を入れ、150 で3時間攪拌した。当該反応液を50 で3.5時間真空乾燥させることにより、褐色油状の目的物を得た (収率: >99%, 収量: 1.8 g, 3.0 mmol)。

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 20): 7.28 - 7.30 (br., 1 H, Phenyl), 7.17 - 7.19 (br., 3 H, Phenyl), 5.31 (br., 2 H, NH), 4.93 (br., 2 H, methine), 4.32 (br., 4 H, methylene), 3.38 - 3.54 [m, methine and methylene], 1.23 (br., 6 H, methyl), 1.12 (br., methyl)

20

IR (ATR): 3316, 2974, 2929, 2873, 1697, 1531, 1450, 1376, 1247, 1098, 944 cm^{-1}

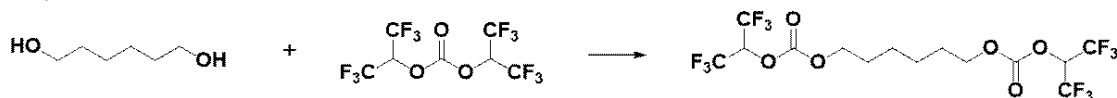
HPLCによる平均分子量 (ポリスチレン標準): $M_n = 2900$, $M_w = 4700$, $M_w / M_n = 1.6$

【0065】

実施例3: 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

(1) 1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)の合成

【化10】



一口ナスフラスコに、ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (BHFC) (3.62 g, 10 mmol)、1,6-ヘキサジオール (0.12 g, 1.0 mmol)、およびトリエチルアミン (0.1 mmol, 13.8 μL) を加え、90 で3時間攪拌した。当該反応液を50 で3時間真空乾燥することにより、無色油状の目的物を得た (収率: 98%, 収量: 0.50 g, 0.98 mmol)。

40

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 293 K): / ppm = 5.56 (m, 2 H, methine), 4.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H, methylene), 1.79 - 1.72 (m, 4 H, methylene), 1.47 - 1.43 (m, 4 H, methylene)

^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$, 293 K): / ppm = 153.2, 120.5, 70.3, 70.1, 28.4, 25.3

^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$, 293 K): / ppm = -73.57

50

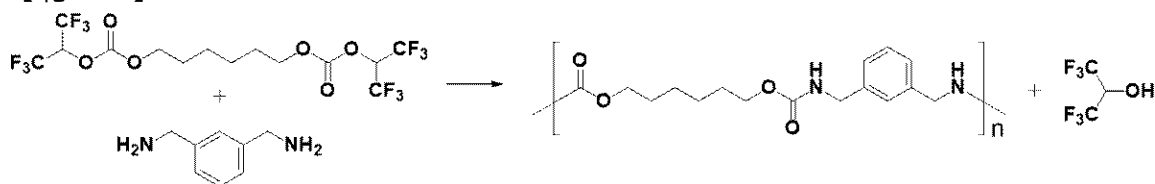
IR (ATR) : 1771, 1385, 1364, 1300, 1248, 1230, 1194, 1141, 1107, 915, 906, 688, 601, 563 cm^{-1}

FAB-MS : m/z calculated for $[M+H]^+$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{O}_6$) 507.07, found 506.96

【0066】

(2) 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化11】



10

50 mL のナスフラスコに、1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (0.4 g, 0.8 mmol)、および m-キシリレンジアミン (0.1 g, 0.8 mmol) を入れ、150 で 1.5 時間撹拌した。当該反応液を 50 で 2 時間真空乾燥させることにより、白色固体の目的物を得た (収率 : > 99%, 収量 : 0.27 g, 0.9 mmol)。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 293 K) : δ / ppm = 7.63 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H, NH), 7.24 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, phenyl), 7.10 - 7.09 (br., 3H, phenyl), 4.14 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H, benzyl), 3.94 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, methylene), 1.54 (br., 4H, methylene), 1.32 (br., 4H, methylene)

20

IR (ATR) : 3306, 2934, 1684, 1526, 1476, 1249, 1132, 1072, 1049 cm^{-1}

HPLC による平均分子量 (ポリスチレン標準) : 不溶性固体が多いため測定不能

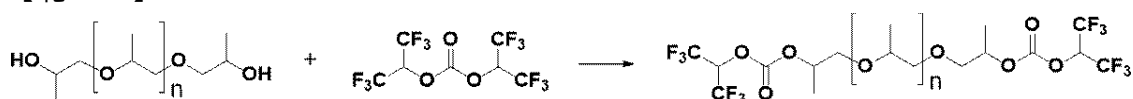
【0067】

実施例 4 : 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

(1) ポリプロピレングリコールビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)の合成

30

【化12】



二口ナスフラスコに、ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (BHFC) (3.62 g, 10 mmol)、ポリプロピレングリコール 400 (0.4 g, 1.0 mmol)、およびトリエチルアミン (0.1 mmol, 13.8 μL) を加え、90 で 21 時間撹拌した。当該反応液を 50 で 3 時間真空乾燥することにより、無色油状の目的物を得た (収率 : 99%, 収量 : 0.78 g, 0.99 mmol)。

40

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) : δ / ppm = 5.57 (m, 2H, methine), 5.05 - 4.97 (m, 2H, methine), 3.65 - 3.38 (m, 19H, methylene + methine), 1.35 - 1.32 (m, 6H, methyl), 1.14 - 1.10 (m., 15H, methyl)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K) : δ / ppm = -73.53

IR (ATR) : 2980, 2900, 2875, 2866, 1773, 1385, 1364, 1299, 1256, 1227, 1198, 1168, 1109, 1078, 1068, 1008, 921, 908, 894, 689 cm^{-1}

ESI-FT-MS : m/z calculated for $[M+Na]^+$ 545.

50

04 + n (58 . 04) , found 777 . 21 (n = 4) , 835 . 25 (n = 5) , 893 . 30 (n = 6) , 951 . 34 (n = 7) , 1009 . 38 (n = 8) , 1067 . 42 (n = 9) , 1125 . 46 (n = 10) , 1183 . 50 (n = 11)
 【 0068 】

(2) 残留塩素測定

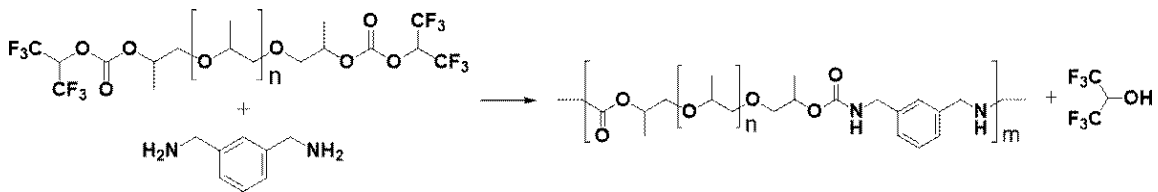
得られたビスカーボネート (50 mg) を内標準である P と共に自動試料燃焼装置 (「 A Q F - 2100 」 三菱アナリティック社製) で燃焼させ、吸収液に吸収させた。吸収液としては、25 mM NaOH + 0.1% H₂O₂ を用いた。得られた吸収液をイオンクロマトグラフィー (「 ICS - 2100 」 Thermo Fisher Scientific 社製、カラム : AS11HC) で分析し、吸収液中の Cl と P を定量した。その結果、塩素濃度は 132 wt ppm であった。なお、混入した塩素は、原料として用いた B H F C に含まれる不純物に由来するものであると考えられる。

10

【 0069 】

(3) 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【 化 13 】



20

50 mL のナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (2.2 g , 3.0 mmol) 、および m - キシリレンジアミン (0.4 g , 3.0 mmol) を入れ、アルゴン雰囲気下、150 で 3 時間攪拌した。当該反応液を 50 で 2 時間真空乾燥させることにより、淡黄色油状の目的物を得た (収率 : 90% , 収量 : 1.57 g , 2.7 mmol) 。

¹H NMR (400 MHz , CDCl₃ , 293 K) : / ppm = 7.30 (t , J = 7.6 Hz , 1 H , phenyl) , 7.19 - 7.17 (br . , 3 H , phenyl) , 5.30 (br . , 2 H , NH) , 4.94 (br . , 2 H , methine) , 4.32 - 4.25 (br . , 4 H , benzyl) , 3.64 - 3.28 (br . , 22 H , methylene + methine) , 1.25 (d , 6 H , methyl) , 1.12 - 1.11 (br . , 18 H , methyl)

30

IR (ATR) : 3325 , 2972 , 2931 , 1699 , 1529 , 1451 , 1374 , 1247 , 1093 , 753 , 663 , 553 cm⁻¹

HPLC による平均分子量 (ポリスチレン標準) : M_n = 27300 , M_w = 46000 , M_w / M_n = 1.68

【 0070 】

得られたポリウレタンに残留する塩素量を上記 (2) と同様の方法で測定したところ、30 wt ppm と極微量であった。また、反応の進行によりフルオロアルコールが生成するが、フルオロアルコールは揮発し易く、得られたポリウレタンからフルオロアルコールは検出されなかった。

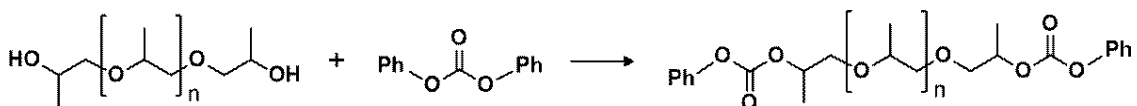
40

【 0071 】

比較例 1 : ジフェニルカーボネートを用いたポリウレタンの合成

(1) ポリプロピレングリコール ビス (フェニルカーボネート) の合成

【 化 14 】



一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコール 400 (0.4 g , 1.0 mmol)

50

IR (ATR) : 3329, 2972, 2931, 2862, 1697, 1530, 1453, 1374, 1252, 1200, 1097, 1016 cm^{-1}

HPLCによる平均分子量(ポリスチレン標準) : $M_n = 10800$, $M_w = 17500$, $M_w / M_n = 1.62$

【0074】

比較例2 : ジフェニルカーボネートを用いたポリウレタンの合成

50 mLの一口ナスフラスコに、比較例1(1)で得られたビス(フェニルカーボネート)(1.92 g, 3.0 mmol)、および1,6-ヘキサメチレンジアミン(0.35 g, 3.0 mmol)を入れ、150 で3時間攪拌した。脱離したアルコールを除くため、オイル回転ポンプを用いて、120 で4時間真空乾燥した。¹H NMRスペクトルによって相当するポリウレタンの生成を確認した。

10

GPCにより平均分子量を見積もったところ、 $M_n = 2791$ 、 $M_w = 5804$ 、 $M_w / M_n = 2.08$ であった。また、得られたポリウレタンには、反応により脱離した総フェノールに対して62%のフェノールが残留していた。

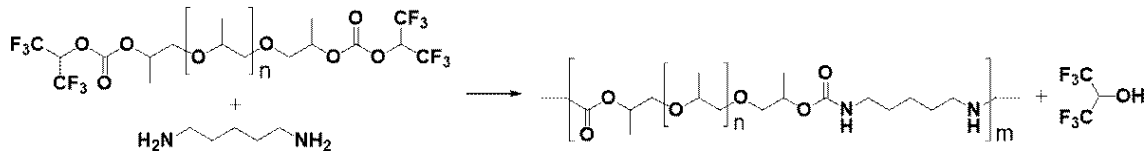
以上の結果の通り、高温で真空乾燥したにもかかわらずポリウレタンにはフェノールが残留しており、同じポリウレタンでも実施例5に比べて分子量が小さく、分子量のばらつきも大きいのは、副生したフェノールが除去されず、重合反応を阻害したことが考えられる。

【0075】

実施例6 : 無黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

20

【化17】



50 mLのナスフラスコに、ポリプロピレングリコールビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)(0.39 g, 0.5 mmol)、および1,5-ペンタメチレンジアミン(0.05 g, 0.5 mmol)を入れ、100 で1時間攪拌した。当該反応液を50 で2時間真空乾燥させることにより、淡黄色油状の目的物を得た(収率: 98%, 収量: 0.27 g, 0.49 mmol)。

30

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) : δ / ppm = 4.92 - 4.87 (br., 2H, methine), 3.65 - 3.32 (br., 16H, methylene + methine), 3.14 - 3.13 (m., 4H, methylene), 1.51 (m, 4H, methylene), 1.37 - 1.29 (m, 2H, methylene), 1.22 (br., 6H, methyl), 1.14 - 1.13 (br., 12H, methyl)

IR (ATR) : 3321, 2972, 2934, 2871, 1696, 1527, 1451, 1375, 1248, 1180, 1099, 1016 cm^{-1}

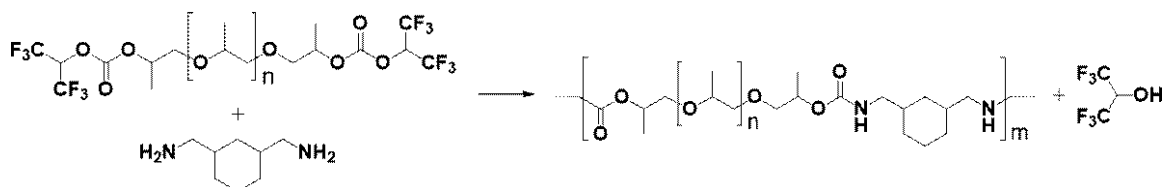
HPLCによる平均分子量(ポリスチレン標準) : $M_n = 14300$, $M_w = 31000$, $M_w / M_n = 2.18$

40

【0076】

実施例7 : 無黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化18】



50

50 mL のナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (0.39 g, 0.5 mmol)、および 1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン (0.07 g, 0.5 mmol) を入れ、100 で 2 時間攪拌した。当該反応液を 50 で 2 時間真空乾燥させることにより、淡黄色油状の目的物を得た (収率: 96%, 収量: 0.29 g, 0.48 mmol)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ / ppm = 4.95 - 4.82 (br., 2H, methine), 3.59 - 3.39 (br., 22H, methylene + methine), 3.07 - 2.95 (br., 4H, methylene), 1.80 - 1.38 + 0.90 - 0.54 (br., 10H, methylene + methine), 1.25 - 1.22 (d, 6H, $J = 6.4$ Hz, methyl), 1.14 - 1.13 (br., 18H, methyl)

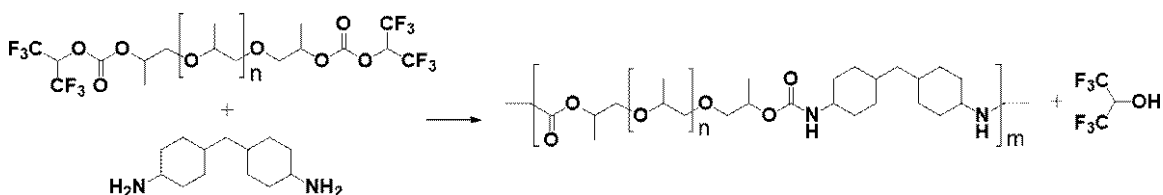
IR (ATR): 3348, 2973, 2918, 2854, 1698, 1530, 1450, 1375, 1248, 1094, 1015 cm^{-1}

HPLC による平均分子量 (ポリスチレン標準): $M_n = 7400$, $M_w = 13200$, $M_w / M_n = 1.78$

【0077】

実施例 8: 無黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化19】



50 mL のナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (0.79 g, 1.0 mmol)、および 4, 4' - メチレン ビス(シクロヘキシルアミン) (0.21 g, 1.0 mmol) を入れ、150 で 1 時間攪拌した。当該反応液を 50 で 2 時間真空乾燥させることにより、淡黄色油状の目的物を得た (収率: 98%, 収量: 0.65 g, 0.98 mmol)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ / ppm = 4.95 - 4.82 (br., 2H, methine), 3.59 - 3.39 (br., 16H, methylene), 3.07 - 2.95 (br., 4H, methylene), 1.25 - 1.22 (br., 6H, methyl), 1.14 - 1.13 (br., 12H, methyl)

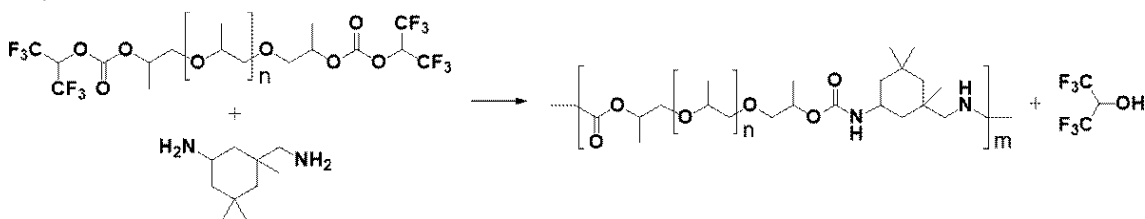
IR (ATR): 3326, 2971, 2927, 2857, 1688, 1523, 1449, 1374, 1304, 1249, 1095, 1034 cm^{-1}

HPLC による平均分子量 (ポリスチレン標準): $M_n = 9400$, $M_w = 21400$, $M_w / M_n = 2.28$

【0078】

実施例 9: 無黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化20】



50 mL のナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (0.39 g, 0.5 mmol)、および

びイソホロンジアミン (0.09 g, 0.5 mmol) を入れ、150 で1時間撹拌した。当該反応液を50 で2時間真空乾燥させることにより、淡黄色油状の目的物を得た (収率: 97%, 収量: 0.30 g, 0.48 mmol)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = 4.95 - 4.87 (m, 2H, methine), 3.59 - 3.39 (m, 22H, methylene), 2.94 - 2.88 (br., 2H, methylene), 1.75 - 1.50 (br., 6H), 1.24 (d, $J = 5.6$ Hz, 6H, methyl), 1.16 - 1.14 (d, $J = 6.0$ Hz, 18H, methyl), 1.07 - 0.83 (m, 10H)

IR (ATR): 3326, 2970, 2931, 1699, 1530, 1460, 1374, 1302, 1240, 1098, 1027 cm^{-1}

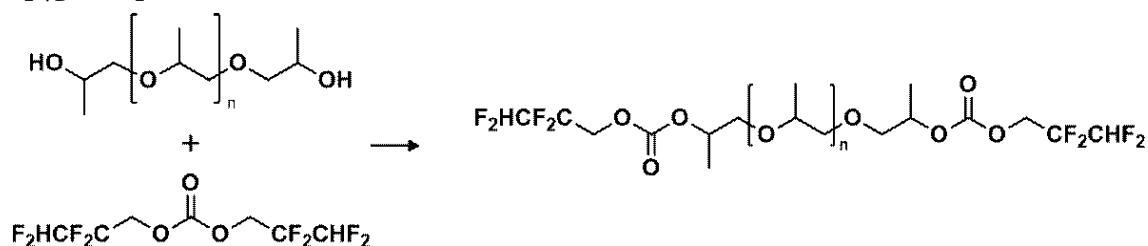
HPLCによる平均分子量 (ポリスチレン標準): $M_n = 8800$, $M_w = 16000$, $M_w / M_n = 1.82$

【0079】

実施例10: 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

(1) 無機塩基を用いたポリプロピレングリコールビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピルカーボネート)の合成

【化21】



一口ナスフラスコにビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)カーボネート (78.33 g, 270 mmol)、プロピレングリコール400 (36 mL, 90 mmol)、炭酸カリウム (1.3 g, 9 mmol)、および溶媒としてアセトニトリル (150 mL) を加え、50 で3時間撹拌した。その後、反応溶液の溶媒をエバポレーターで減圧留去した後に、酢酸エチルとヘキサンと純水を加えて分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。無水硫酸ナトリウムを濾別し、濾液をエバポレーターで減圧濃縮し、100 で2時間真空乾燥させることにより、無色透明オイル状の目的物を得た (収率: 85%, 収量: 39.12 mmol)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = 5.94 (tt, $J = 53.0$ Hz, 4.0 Hz, 2H, methine), 4.86 - 4.97 (m, methylene), 4.61 (tt, $J = 12.6$ Hz, 1.2 Hz, 2H, methylene), 3.39 - 3.62 (m, methylene and methine), 1.31 (dd, $J = 6.8$ Hz, 3.2 Hz, 6H, methyl), 1.13 (m, methyl)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = -124.6, -138

IR (ATR): 2977, 2879, 1454, 1383, 1268, 1099, 992, 921, 786 cm^{-1}

FT-MS: m/z calculated for $[\text{M} + \text{Na}]^+ [\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{F}_8\text{O}_7 (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n]$ 473.08 + 58.06n, found 763.28 (n=5), 821.32 (n=6), 879.36 (n=7), 937.40 (n=8), 995.44 (n=9), 1053 (n=10), 1111.52 (n=11)

【0080】

(2) 有機塩基を用いたポリプロピレングリコールビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピルカーボネート)の合成

一口ナスフラスコにビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)カーボネート(14.5 g, 50 mmol)、プロピレングリコール400(4.0 g, 10 mmol)、およびトリエチルアミン(0.2 g, 2 mmol)を加え、90 で13時間撹拌した。その後、反応溶液の低沸点成分をエバポレーターで減圧留去した後に、120 で1時間真空乾燥させることにより、無色透明オイル状の目的物を得た(収率: 94%)。

【0081】

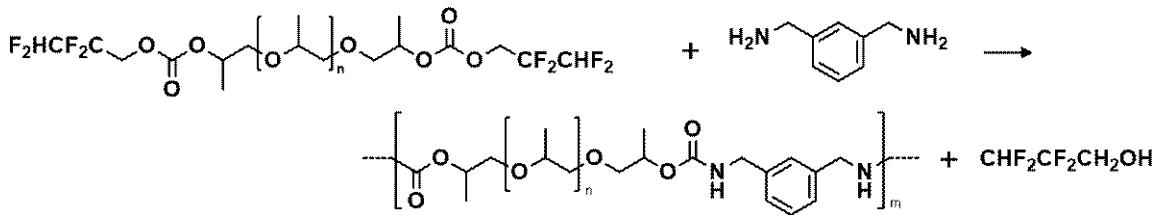
(3) 有機塩基を用いたポリプロピレングリコール ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル カーボネート)の合成

一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコール400(0.4 g, 1.0 mmol)、ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)カーボネート(0.72 g, 2.5 mmol)、および1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン(以下、DABCO)(0.01 g, 0.1 mmol)を加え、100 で13時間撹拌した。得られたオイル状反応液を、100 で2時間、オイル回転ポンプを使って真空乾燥させ、反応で生じた脱離アルコールとDABCOを留去することにより、透明オイル状の目的物を得た(収率96%)。

【0082】

(4) 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化22】



10 mLの一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル カーボネート)(2.40 g, 3.36 mmol)、およびm-キシリレンジアミン(0.46 g, 3.36 mmol)を入れ、ダイヤフラムポンプによる減圧下、反応液を撹拌しながら20 から120 まで5時間かけて昇温し、更に120 で2時間撹拌した。圧力を常圧に戻し、反応液を室温まで冷却すると、淡黄色オイル状の目的物が定量的に得られた。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 20): 7.64 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, NH), 7.24 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, Phenyl), 7.11 (s, 1H, Phenyl), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Phenyl), 4.75 (m, 2H, methine), 4.14 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H, methylene), 3.54 - 3.31 (m, methine and methylene), 1.13 (m., 6H, methyl), 1.04 (d, $J = 6.0$ Hz, methyl)

HPLCによる平均分子量(ポリスチレン標準): $M_n = 3267$, $M_w = 4281$, $M_w / M_n = 1.28$

【0083】

(5) 難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル カーボネート)(0.73 g, 1.0 mmol)、およびm-キシリレンジアミン(0.14 g, 1.0 mmol)を加え、100 で13時間撹拌した。得られたオイル状反応液を、100 で1時間、ダイヤフラムポンプを使って真空乾燥させた。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルによって相当するポリウレタンの生成を確認した。

GPCにより平均分子量を見積もったところ、 $M_n = 4195$ 、 $M_w = 5900$ 、 $M_w / M_n = 1.40$ であった。また、得られたポリウレタンからは、反応により脱離したフルオロアルコールは検出されなかった。

【 0 0 8 4 】

比較例 3

実施例 1 0 (5) において、ポリプロピレングリコール ビス (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル カーボネート) (0 . 7 3 g , 1 . 0 m m o l) の代わりに比較例 1 (1) で得たビス (フェニルカーボネート) (0 . 6 4 g , 1 . 0 m m o l) を用いた以外は同様にして、ポリウレタンを製造した。¹H NMR スペクトルによって相当するポリウレタンの生成を確認した。

GPC により平均分子量を見積もったところ、 $M_n = 1318$ 、 $M_w = 1715$ 、 $M_w / M_n = 1.30$ であった。また、得られたポリウレタンには、反応により脱離した総フェノールに対して 5 % のフェノールが残留していた。

以上の結果の通り、高温で真空乾燥したにもかかわらずポリウレタンにはフェノールが残留しており、同じポリウレタンでも実施例 1 0 (5) に比べて分子量が小さく、分子量のばらつきも大きいのは、副生したフェノールが除去されず、重合反応を阻害したことが考えられる。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 1 : 溶媒を使った難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

50 mL の一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル カーボネート) (1 . 0 g , 1 . 3 7 m m o l)、*m*-キシリレンジアミン、および表 1 に示す溶媒を入れ、表 1 に示す条件で加熱と撹拌を行った。¹H NMR スペクトルによって相当するポリウレタンの生成を確認し、また GPC によって平均分子量を見積もった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

ジアミン	溶媒	反応時間	反応温度	$M_w, M_n, M_w/M_n$
179 μ L (1.38mmol)	DMSO 392 μ L	168h	80 $^{\circ}$ C	3638, 2049, 1.78
179 μ L (1.38mmol)	DMF 427 μ L	168h	80 $^{\circ}$ C	2452, 1606, 1.53
199 μ L (1.53mmol)	THF 1332 μ L	329h	50 $^{\circ}$ C	5540, 3464, 1.60

【 0 0 8 7 】

溶媒を使わなかった実施例 1 0 (4) と比較して、得られたポリウレタンの平均分子量に大きな変化はなく、溶媒を用いても反応は良好に進行することが分かった。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 2 : 溶媒を使った難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

50 mL の一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコール ビス (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル カーボネート) (1 . 0 g , 1 . 3 7 m m o l)、THF (4 4 4 μ L)、および表 1 に示すジアミンを入れ、50 で 3 3 2 時間撹拌した。¹H NMR スペクトルによって相当するポリウレタンの生成を確認し、また GPC によって平均分子量を見積もった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 9 】

【表 2】

ジアミン	$M_w, M_n, M_w/M_n$
1,3-シクロヘキサジメタンアミン 207 μ L (1.37mmol)	1216, 849, 1.43
4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン 0.288g (1.37mmol)	3358, 2428, 1.39
イソホロンジアミン 253 μ L (1.37mmol)	3271, 2407, 1.36

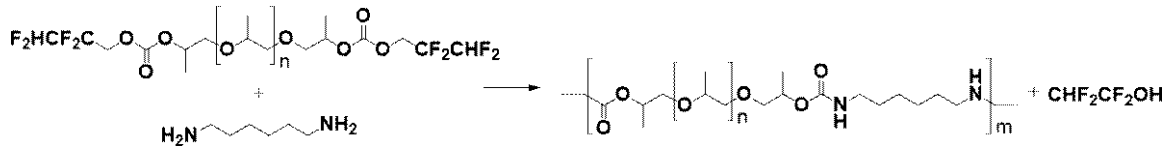
【 0 0 9 0 】

溶媒を使わなかった実施例 1 0 (4) と比較して、得られたポリウレタンの平均分子量に大きな変化はなく、溶媒を用いても反応は良好に進行することが分かった。

【0091】

実施例13： 無黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

【化23】



20 mLの一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコールビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピルカーボネート)(2.40 g, 3.36 mmol)、および1,6-ヘキサメチレンジアミン(0.40 g, 3.36 mmol)を入れ、ダイアフラムポンプによる減圧下、反応液を攪拌しながら20 から120 まで5時間かけて昇温し、更に120 で2時間攪拌した。圧力を常圧に戻し、反応液を室温まで冷却すると、淡黄色オイル状の目的物が定量的に得られた。

10

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 20) : 7.07 (s, 2H, NH), 4.73 (m, 2H, methine), 3.56-3.32 (m, methine and methylene), 2.94 (m, 4H, methylene), 1.36 (br., methyl), 1.22 (br., methyl), 1.11 (m, methyl), 1.04 (d, $J=6.0$ Hz, methyl)

HPLCによる平均分子量(ポリスチレン標準) : $M_n = 2690$, $M_w = 3886$, $M_w/M_n = 1.44$

20

【0092】

実施例14： 溶媒を使った難黄変型熱可塑性ポリウレタンの合成

50 mLの一口ナスフラスコに、ポリプロピレングリコールビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピルカーボネート)(1.0 g, 1.37 mmol)、1,6-ヘキサメチレンジアミン(0.11 g, 1.00 mmol)、および表1に示す溶媒、更に場合によって表1に示す塩基を入れ、表1に示す条件で加熱と攪拌を行った。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルによって相当するポリウレタンの生成を確認し、またGPCによって平均分子量を見積もった。結果を表3に示す。

【0093】

30

【表3】

溶媒	塩基	反応時間	反応温度	$M_w, M_n, M_w/M_n$
DMF 5mmol	—	24h	80°C	9516, 6143, 1.55
THF 5mmol	—	24h	50°C	7512, 6086, 1.23
1,4-Dioxane 5mmol	—	24h	80°C	8582, 6753, 1.27
DMSO 5mmol	—	24h	80°C	10944, 9294, 1.18
DMSO 5mmol	KF 0.137mmol	357h	80°C	11783, 6190, 1.90

【0094】

表3に示される結果の通り、実施例13と比較して、溶媒を用いたことで製造されるポリウレタンの平均分子量が大きくなった。ポリマーの流動性が高まったことで、反応が加速したためと考えられる。また、塩基を添加することで、反応が更に加速することが分かった。

40

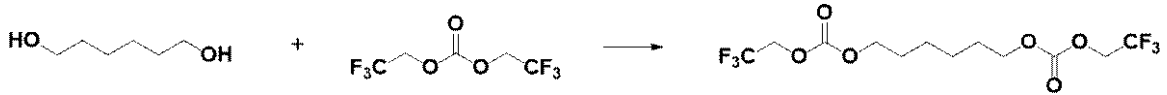
【0095】

実施例15

(1) 1,6-ヘキサメチレンビス(2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート)の合成

50

【化24】



一口ナスフラスコにビス(3,3,3-トリフルオロエチル)カーボネート(0.79 g, 3.5 mmol)、および炭酸カリウム(55 mg, 0.4 mmol)をアセトニトリル(2 mL)に加えて混合した。得られた溶液に1,6-ヘキサンジオール(0.18 g, 1.5 mmol)を添加し、50 で3時間撹拌した。反応液にジクロロメタンと水を加えて分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。無水硫酸ナトリウムを濾別し、濾液を減圧濃縮することにより、無色油状の目的物を得た(収率: 81%, 収量: 0.45 g, 1.21 mmol)。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = 4.51 (q, $J = 8.3$ Hz, 4H, methylene), 4.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, methylene), 1.72 (quin, $J = 7.0$ Hz, 4H, methylene), 1.43 (quin, $J = 3.8$ Hz, 4H, methylene)

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = 154.04, 122.58, 69.15, 63.32, 28.37, 25.25

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = -74.26

IR (ATR): 2932, 1759, 1418, 1298, 1239, 1161, 972, 788 cm^{-1}

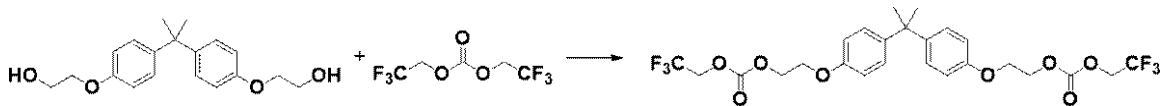
FAB-MS: m/z calculated for $[\text{M} + \text{H}]^+$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_6$) 371.09, found 370.97

【0096】

実施例16

(1) ビス(ヒドロキシエチル)ビスフェノールA ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネートの合成

【化25】



一口ナスフラスコにビス(3,3,3-トリフルオロエチル)カーボネート(11.3 g, 50.0 mmol)、および炭酸カリウム(688 mg, 5.0 mmol)をアセトニトリル(25 mL)に加えて混合した。得られた溶液にビス(ヒドロキシエチル)ビスフェノールA(5.28 g, 16.7 mmol)を添加し、50 で1時間加熱撹拌した。反応液にジエチルエーテルと水を加えて分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。無水硫酸ナトリウムを濾別し、濾液をエバポレーターで減圧濃縮した後に、更に80 で2時間真空乾燥することにより、褐色油状の目的物を得た(収率: 94%, 収量: 8.9 g, 15.7 mmol)。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = 7.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, phenyl), 6.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, phenyl), 4.53 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, methylene), 4.52 (q, $J = 8.2$ Hz, 4H, methylene), 4.18 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, methylene), 1.63 (s, 6H, methyl)

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = 156.05, 153.93, 143.80, 127.81, 122.46, 113.96, 67.33, 65.33, 63.49, 41.74, 30.98

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = -74.16

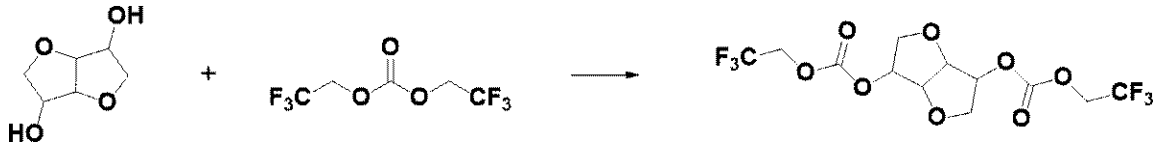
IR (ATR): 2970, 1761, 1509, 1417, 1299, 1227, 1164, 987, 831 cm^{-1}

FAB-MS: m/z calculated for $[M+H]^+$ ($C_{25}H_{26}F_6O_8$)
569.15, found 569.14

【0097】

実施例 17

(1) イソソルビド ビス(2,2,2-トリフルオロエチル カーボネート)の合成
【化26】



10

一口ナスフラスコにビス(3,3,3-トリフルオロエチル)カーボネート(11.3 g, 50.0 mmol)、および炭酸カリウム(688 mg, 5.0 mmol)をアセトニトリル(25 mL)に加えて混合した。得られた溶液にイソソルビド(2.44 g, 16.7 mmol)を添加し、50 で1時間撹拌した。この反応液にジエチルエーテルと水を加えて分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。無水硫酸ナトリウムを濾別し、濾液をエバポレーターで減圧濃縮した後に、更に80 で2時間真空乾燥することにより、褐色油状の目的物を得た(収率: 82%, 収量: 5.5 g, 13.7 mmol)。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 293 K): / ppm = 5.08 - 5.16 (m, 2H), 4.87 - 4.99 (m, 1H), 4.49 - 4.61 (m, 5H), 4.06 - 4.12 (m, 1H), 3.97 - 4.04 (m, 2H), 3.87 - 3.94 (m, 1H)

20

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 293 K): / ppm = 153.42, 153.11, 122.47, 122.39, 85.73, 82.12, 81.08, 77.83, 72.97, 70.77, 64.24, 63.66

^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$, 293 K): / ppm = -74.25

IR (ATR): 2983, 2885, 1759, 1416, 1291, 1237, 1162, 1095, 990, 973, 778 cm^{-1}

FAB-MS: m/z calculated for $[M+H]^+$ ($C_{12}H_{12}F_6O_8$)
399.04, found 399.00

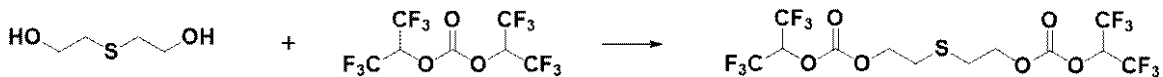
30

【0098】

実施例 18

(1) 2,2'-チオジエチレン ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート)の合成

【化27】



一口ナスフラスコにビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)カーボネート(1.81 g, 5 mmol)、2,2'-チオジエタノール(0.12 g, 1 mmol)、およびトリエチルアミン(0.1 mmol, 13.8 μ L)を加え、90 で16時間撹拌した。その後、クロロホルムと水を添加して分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。無水硫酸ナトリウムを濾別し、濾液をエバポレーターで減圧濃縮した後に、更に50 で3時間真空乾燥させることにより、無色油状の目的物を得た(収率: 75%, 収量: 0.38 g, 0.75 mmol)。

40

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 293 K): / ppm = 5.57 (m, 2H, methine), 5.05 - 4.97 (m, 2H, methine), 3.65 - 3.38 (m, 19H, methylene and methine), 1.35 - 1.32 (m, 6H, methyl), 1.14 - 1.10 (m, 15H, methyl)

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 293 K): / ppm = 152.8, 120

50

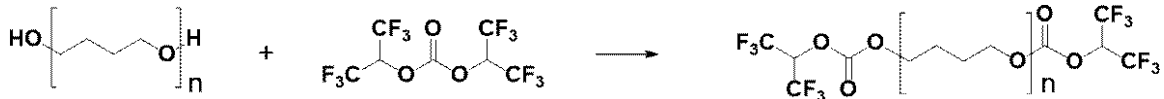
. 3 , 7 0 . 5 , 6 9 . 0 , 3 0 . 5
 ^{19}F NMR (3 7 6 MHz , CDCl_3 , 2 9 3 K) : / ppm = - 7 3 . 5 2
 IR (ATR) : 1 7 7 4 , 1 3 8 2 , 1 2 9 6 , 1 2 5 3 , 1 2 3 8 , 1 1 9 7 , 1 1 8 9 , 1 1 4 0 , 1 1 0 6 , 9 3 9 , 9 2 9 , 6 8 6 , 6 7 7 , 5 9 4 , 5 6 5 cm^{-1}
 FAB MS : m/z calculated for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}_6\text{S}$)
 5 1 0 . 0 0 , found 5 0 9 . 9 3
 【 0 0 9 9 】

実施例 19

(1) ポリテトラメチレンエーテルグリコール ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) の合成

10

【化 2 8】



一口ナスフラスコにビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イル) カーボネート (3 . 6 2 g , 1 0 mmol) とポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG 1 5 0 0) (1 . 5 g , 1 mmol) 、 およびトリエチルアミン (0 . 1 mmol , 1 3 . 8 μL) を加え、 9 0 で 1 6 時間攪拌した。その後、クロロホルムと水を加えて分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。無水硫酸ナトリウムを濾別し、濾液を減圧濃縮した後に、 6 0 で 1 時間真空乾燥させることにより、白色固体の目的物を定量的 (1 . 9 3 g , 1 . 0 mmol) に得た。

20

^1H NMR (4 0 0 MHz , CDCl_3 , 2 9 3 K) : / ppm = 5 . 5 6 (m , 2 H , methine) , 4 . 3 2 (t , J = 5 . 2 Hz , 4 H , methylene) , 3 . 4 5 - 3 . 3 6 (m , 8 2 H , methylene) , 1 . 8 3 (m , 4 H , methylene) , 1 . 6 8 - 1 . 5 7 (m , 8 2 H , methylene)

^{19}F NMR (3 7 6 MHz , CDCl_3 , 2 9 3 K) : / ppm = - 7 3 . 5 2
 IR (ATR) : 2 9 4 2 , 2 8 6 2 , 1 7 7 7 , 1 3 7 1 , 1 2 5 3 , 1 1 9 9 , 1 1 0 6 , 1 0 6 5 , 1 0 1 2 , 9 9 6 , 6 1 7 , 6 0 7 , 5 9 4 , 5 8 2 , 5 6 7 , 5 5 4 cm^{-1}

30

FT - MS : m/z calculated for $[\text{M} + \text{Na}]^+$ $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}_6 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n]$ 5 0 1 . 0 2 + 7 2 . 0 7 n , found 7 8 9 . 2 5 (n = 4) , 8 6 1 . 3 1 (n = 5) , 9 3 3 . 3 6 (n = 6) , 1 0 0 5 . 4 2 (n = 7) , 1 0 7 7 . 4 8 (n = 8) , 1 1 4 9 . 5 3 (n = 9) , 1 2 2 1 . 5 9 (n = 1 0) , 1 3 6 5 . 7 1 (n = 1 1) , 1 3 6 5 . 7 1 (n = 1 2) 1 4 3 7 . 7 6 (n = 1 3) , 1 5 0 9 . 8 2 (n = 1 4) , 1 5 8 1 . 8 8 (n = 1 5) , 1 6 5 3 . 9 4 (n = 1 6) , 1 7 2 5 . 9 9 (n = 1 7) , 1 7 9 8 . 0 5 (n = 1 8) , 1 8 7 0 . 1 1 (n = 1 9)

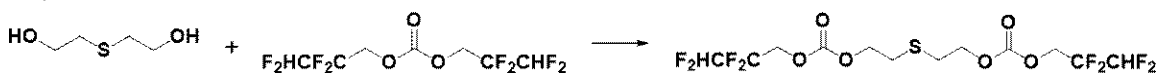
【 0 1 0 0 】

実施例 20

(1) 1 , 1 ' - チオジエチレン ビス (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル カーボネート) の合成

40

【化 2 9】



一口ナスフラスコにビス (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル) カーボネート (1 6 mL , 9 0 mmol) 、 1 , 1 ' - チオジエタノール (3 . 7 g , 3 0 mmol) 、 炭酸カリウム (0 . 4 2 g , 3 mmol) 、 および溶媒としてアセトニトリル (5 0 mL) を加え、 5 0 で 3 時間攪拌した。その後、エバポレーターで減圧濃縮した後に、ジクロロメタンと純水を加えて分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。無水硫酸ナ

50

トリウムを濾別し、濾液をエバポレーターで減圧濃縮し、ガラスチューブオープンにより蒸留を行い、170 のフラクションを回収することにより、無色透明オイル状の目的物を得た(収率:15%,収量:1.97g,8.67mmol)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = 5.92 (tt, $J = 53.0$ Hz, 4.0 Hz, 2H, methine), 4.54 (tt, $J = 12.6$ Hz, 1.2 Hz, 4H, methylene), 4.36 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, methylene), 2.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, methylene)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K): / ppm = -124.2, -137.6

IR (ATR): 1760, 1452, 1267, 1202, 984, 835, 636, 574 cm^{-1}

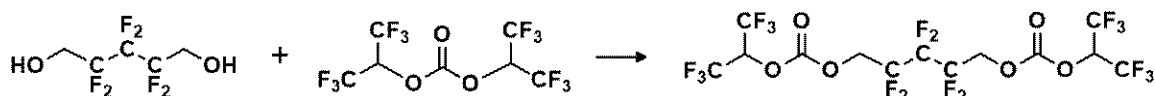
FAB-MS: m/z calculated for $[\text{M} + \text{H}]^+$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_8\text{O}_6$) 411.01, found 411.04

【0101】

実施例 21

(1) 2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)の合成

【化30】



50 mL ナスフラスコに BHFC (24 mmol, 5.3 mL)、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタジオール(1,5-HFPDL) (4.0 mmol, 0.84 g)、ピリジン (0.40 mmol, 32 μL)、溶媒としてアセトニトリル (2 mL) を加え、20 で6時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、減圧下で50 に加熱して乾燥させ、無色液体として目的化合物を得た(収量:2.2g,3.6 mmol,収率:90%)で得た。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): 5.56 (sep, $J = 5.8$ Hz, 2H, CH), 4.77 (t, $J = 13$ Hz, 4H, CH_2)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 293 K): 152.4, 120.0 (q, $J = 283$ Hz), 113.8 (tt, $J = 257, 31$ Hz), 110.9 (tt, $J = 261, 33$ Hz), 71.2 (sep), 64.6 (t, $J = 28$ Hz)

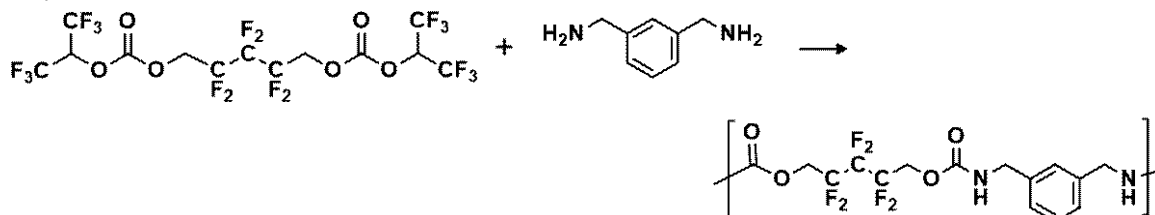
^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K, C_6F_6 as external standard): -73.63 (s, 12F, CF_3), -120.20 (s, 4F, CF_2), -125.66 (s, 2F, CF_2)

IR (ATR): 2985, 1787, 1384, 1254, 1200, 1152, 1111, 1045, 985, 906, 777, 689 cm^{-1}

【0102】

(2) ポリウレタンの合成

【化31】



7 mL の試験管に、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (0.30 g, 0.50 mmol) と m-キシリレンジアミン (73 μL , 0.53 mmol)

を入れ、100 で2時間攪拌した。次いで、反応液にメタノールとヘキサンを適量加え、析出した固体を吸引濾過で集め、50 で2時間真空乾燥させることにより、薄黄色固体である目的化合物を得た(収量: 0.14 g, 0.35 mmol, 収率: 71%)。

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 7.31 - 7.21 (m, 4 H, CHAr), 4.69 (t, $J = 14$ Hz, 4 H, CH_2), 4.34 (s, 4 H, CH_2)

^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 155.8, 140.3, 129.5, 127.2, 126.9, 116.2 (tt), 112.3 (tt), 60.5 (t, $J = 25$ Hz), 45.3

^{19}F NMR (376 MHz, acetone- d_6 , 293 K, C_6F_6 as external standard): -120.87 (s, 4 F, CF_2), -127.08 (s, 2 F, CF_2)

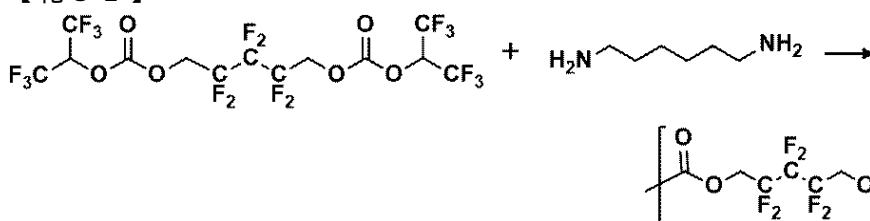
IR (ATR): 3322, 1703, 1529, 1457, 1260, 1149, 1055, 967, 776 cm^{-1}

HPLCによる平均分子量: $M_n = 6500$, $M_w = 11100$, $M_w / M_n = 1.7$

【0103】

実施例22: ポリウレタンの合成

【化32】



7 mLの試験管に、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ペンタメチレンビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)(0.30 g, 0.50 mmol)と1, 6 - ヘキサメチレンジアミン(55 mg, 0.48 mmol)を入れ、100 で2時間攪拌した。次いで、反応液にアセトンとヘキサンを適量加え、析出した固体を吸引濾過で集め、50 で2時間真空乾燥させることにより、白色固体である目的化合物を得た(収量: 0.18 g, 0.48 mmol, 収率: 95%)。

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 6.74 (t, $J = 5.6$ Hz, 2 H, NH), 4.65 (t, $J = 14$ Hz, 4 H, CH_2), 3.17 (td, $J = 6.6, 6.6$ Hz, 4 H, CH_2), 1.54 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H, CH_2), 1.37 (m, 4 H, CH_2)

^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 155.6, 116.2 (tt, $J = 220, 26$ Hz), 112.3 (tt), 60.2 (t, $J = 25$ Hz), 41.7, 30.4, 27.0

^{19}F NMR (376 MHz, acetone- d_6 , 293 K, C_6F_6 as external standard): -120.98 (br., 4 F, CF_2), -127.25 (br., 2 F, CF_2)

IR (ATR): 3331, 2938, 2864, 1703, 1535, 1257, 1151, 978, 896, 773 cm^{-1}

HPLCによる平均分子量: $M_n = 6500$, $M_w = 11300$, $M_w / M_n = 1.7$

【0104】

実施例23: ポリウレタンの合成

10

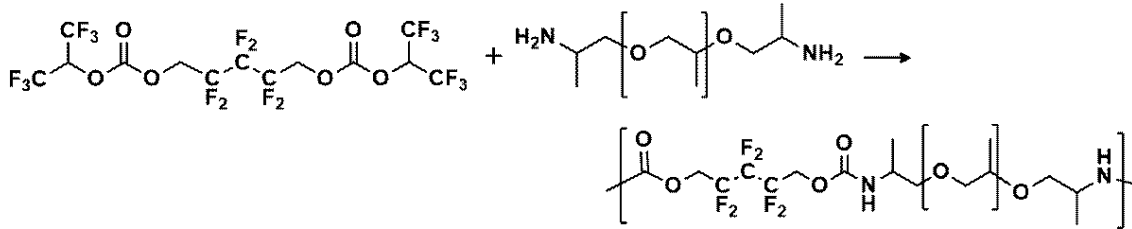
20

30

40

50

【化 3 3】



7 mL の試験管に、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ペンタメチレンビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) (0.30 g, 0.50 mmol) とポリプロピレングリコールジアミン (PPGDA, 平均分子量: 430) (0.22 g, 0.50 mmol) を入れ、100 で2時間攪拌した。次いで、反応液を50 で3時間真空乾燥させることにより、黄色粘性固体の目的化合物を得た (収量: 0.36 g, 0.50 mmol, 収率: >99%)。

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 6.58 (br., 2H, NH), 4.68 - 4.64 (br., 4H, CH_2), 3.77 (m, 2H, CH), 3.60 - 3.36 (m, 19H, $\text{CH} + \text{CH}_2$), 1.18 (br., 6H, CH_3), 1.10 (br., 15H, CH_3)

^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 154.9, 116.2 (tt, $J = 255, 30$ Hz), 112.2 (tt), 76.5 - 72.7 (m), 60.2 (t, $J = 25$ Hz), 48.5 - 48.2 (m), 17.7

^{19}F NMR (376 MHz, acetone- d_6 , 293 K, C_6F_6 as external standard): -120.89 (br.), -127.17 (br.)

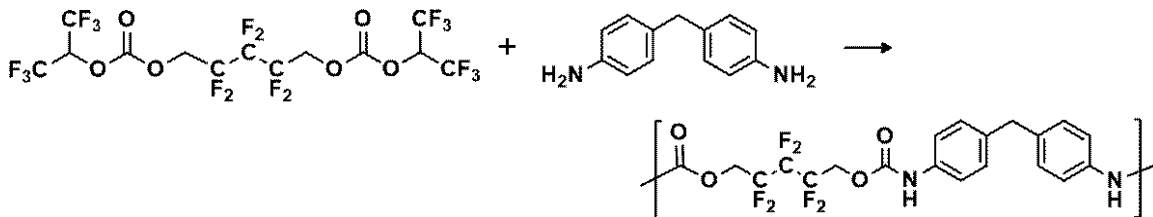
IR (ATR): 3330, 2974, 1873, 1721, 1534, 1428, 1375, 1240, 1098, 927, 769 cm^{-1}

HPLCによる平均分子量: $M_n = 6600$, $M_w = 15000$, $M_w / M_n = 2.3$

【0105】

実施例 24: ポリウレタンの合成

【化 3 4】



20 mL ナスフラスコに、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ペンタメチレンビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) (0.30 g, 0.50 mmol)、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン (0.50 mmol, 99 mg)、および溶媒として THF (2 mL) を入れ、60 で27日間攪拌した。およそ3日毎に反応液から試料を採取し、重アセトンと混合して ^1H NMRにて分析し、反応が進行していることを確認した。次いで、反応液にTHFとヘキサンを適量加え、析出した固体を吸引濾過で集め、50 で3時間真空乾燥させることにより、薄茶色固体の目的化合物を得た (収量: 0.21 g, 0.46 mmol, 収率: 91%)。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 293 K): 10.05 (s, 2H, NH), 7.38 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, CHAr), 7.14 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, CHAr), 4.82 (t, $J = 15$ Hz, 4H, CH_2), 3.82 (s, 2H, CH_2)

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 293 K): 151.8, 136.2, 136.1, 128.9, 118.6, 115.0 (tt), 113.0 (tt), 59

. 0 (t , J = 2 1 H z) , 3 9 . 7
 ^{19}F NMR (3 7 6 M H z , D M S O - d₆ , 2 9 3 K , C₆F₆ a s e x t e r n a l s t a n d a r d) : - 1 1 9 . 2 0 (b r . , 4 F , C F₂) , - 1 2 5 . 4 0 (b r . , 2 F , C F₂)

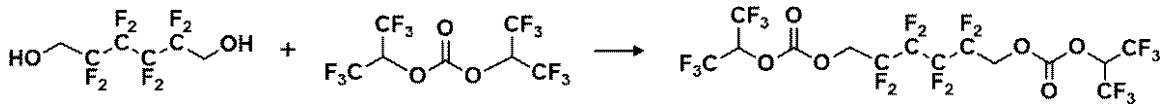
I R (A T R) : 3 3 3 4 , 1 7 1 6 , 1 5 9 8 , 1 5 3 6 , 1 4 1 5 , 1 2 3 6 , 1 1 5 8 , 1 1 1 2 , 9 9 2 , 8 1 4 , 7 6 2 c m⁻¹

H P L C による平均分子量 : M_n = 6 3 0 0 , M_w = 1 3 4 0 0 , M_w / M_n = 2 . 1

【 0 1 0 6 】

実施例 2 5

(1) 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 1 , 6 - ヘキサメチレンビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) の合成
 【 化 3 5 】



5 0 m L ナスフラスコに B H F C (5 4 m m o l , 1 1 . 9 m L) 、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 1 , 6 - ヘキサンジオール (9 . 0 m m o l , 2 . 3 6 g) 、 ピリジン (1 . 3 5 m m o l , 1 0 8 μ L) 、 溶媒としてアセトニトリル (4 m L) を入れ、 2 0 °C で 6 時間 攪拌 した。その後、その後、反応液に 1 M 塩酸とヒドロフルオロエーテル (「 N o v e c TM 7 1 0 0 」 3 M 社製) を適量添加し、分液して、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。得られた溶液から溶媒を減圧留去した後、5 0 °C で 2 時間 真空 乾燥 させ、白色固体として目的化合物を得た (収量 : 5 . 6 g , 8 . 7 m m o l , 収率 : 9 6 %) で得た。

^1H NMR (4 0 0 M H z , C D C l₃ , 2 9 3 K) : 5 . 5 6 (s e p , J = 6 . 0 H z , 2 H , C H) , 4 . 7 7 (t , J = 1 3 H z , 4 H , C H₂)

^{13}C NMR (1 0 0 M H z , C D C l₃ , 2 9 3 K) : 1 5 2 . 3 8 , 1 1 9 . 9 4 , 1 1 5 . 7 3 , 1 1 3 . 7 0 , 7 1 . 1 7 , 6 4 . 4 2

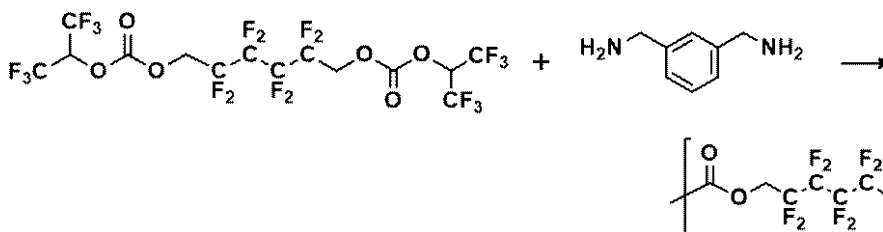
^{19}F NMR (3 7 6 M H z , C D C l₃ , 2 9 3 K) : - 7 3 . 4 9 (s , 1 2 F , C F₃) , - 1 1 9 . 9 9 (s , 4 F , C F₂) , - 1 2 3 . 6 5 (s , 4 F , C F₂)

I R (A T R) : 2 9 9 7 , 1 7 9 0 , 1 4 4 3 , 1 4 1 1 , 1 3 9 0 , 1 3 7 1 , 1 3 2 2 , 1 2 9 3 , 1 2 5 5 , 1 2 3 4 , 1 2 0 3 , 1 1 7 9 , 1 1 1 1 , 1 0 4 4 , 1 0 1 5 , 9 4 3 , 9 0 7 , 8 6 8 , 7 7 5 , 7 3 4 c m⁻¹

【 0 1 0 7 】

(2) ポリウレタンの合成

【 化 3 6 】



7 m L の試験管に 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 1 , 6 - ヘキサメチレンビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) (カーボネートオリゴマーを 1 6 . 7 % 含有) (0 . 3 3 g , 0 . 4 2 m m o l) と m - キシリレンジアミン (6 6 μ L , 0 . 5 0 m m o l) を入れ、 1 5 0 °C で 1 時間 攪拌 した。次いで、反応液にアセトンとヘキサンを適量加え、析出した固体を吸引濾過で集め、5 0 °C で 1 . 5 時間 真空 乾燥 させることにより、白色固体である目的化合物を得た (収量 : 0 . 1 9 g , 0 . 3 8 m m o l , 収率 : 8 6 %) 。

10

20

30

40

50

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 7.32 - 7.19 (m, 4 H, CHAr), 4.72 (t, $J = 14.4$ Hz, 4 H, CH_2), 4.37 (d, $J = 6.4$ Hz, 4 H, CH_2)

^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 155.77, 140.30, 129.44, 127.27, 126.97, 116.16, 112.20, 60.47, 45.45

^{19}F NMR (376 MHz, acetone- d_6 , 293 K): -120.66 (s, 4 F, CF_2), -124.36 (s, 4 F, CF_2)

IR (ATR): 3331, 3060, 2973, 2928, 2881, 1698, 1538, 1350, 1256, 1173, 1146, 1118, 1056, 961, 870, 771 cm^{-1}

HPLCによる平均分子量: $M_n = 9500$, $M_w = 18200$, $M_w / M_n = 1.5$

【0108】

(3) ポリウレタンの合成

50 mLナスフラスコに、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1, 6 - ヘキサメチレン ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) (カーボネートオリゴマーを9.5%含有) (3.25 g, 4.53 mmol)、*m*-キシリレンジアミン (587 μL , 4.53 mmol)、および溶媒としてテトラヒドロフラン (12.5 mL) を入れ、65 で2時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、50 で2時間真空乾燥させることにより、白色固体である目的化合物を得た (収量: 2.39 g, 4.53 mmol, 収率: 99%)。

HPLCによる平均分子量: $M_n = 7900$, $M_w = 13900$, $M_w / M_n = 1.8$

【0109】

(4) ポリウレタンの合成

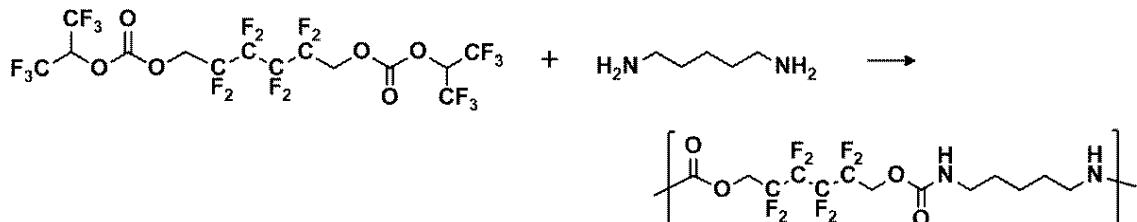
50 mLナスフラスコに、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1, 6 - ヘキサメチレン ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) (カーボネートオリゴマーを10.7%含有) (2.18 g, 3.0 mmol)、*m*-キシリレンジアミン (356 μL , 2.74 mmol)、および溶媒としてテトラヒドロフラン (10 mL) を入れ、室温で34時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、50 で2時間真空乾燥させることにより、白色固体である目的化合物 (未反応のカーボネートと*m*-キシリレンジアミンを含む) を得た。

HPLCによる平均分子量: $M_n = 5700$, $M_w = 6600$, $M_w / M_n = 1.2$

【0110】

実施例26: ポリウレタンの合成

【化37】



100 mLナスフラスコに、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1, 6 - ヘキサメチレン ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル カーボネート) (カーボネートオリゴマーを7.8%含有) (0.65 g, 0.92 mmol) と1, 5 - ペンタメチレンジアミン (108 μL , 0.92 mmol) を入れ、150 で1時間攪拌した。その後、反応液をテトラヒドロフランと混合し、溶媒を減圧留去し、50 で2時間真空乾燥させることにより、茶色固体である目的化合物を得た (収量: 0.44 g, 0.83 mmol, 収率: 90%)。

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 6.73 (br.,

10

20

30

40

50

2 H, NH), 4.68 (t, J = 14 Hz, 4 H, CH₂), 3.17 (q, J = 6.6 Hz, 4 H, CH₂), 1.57 (quin, J = 7.4 Hz, 4 H, CH₂), 1.40 (m, 4 H, CH₂)

¹³C NMR (125 MHz, acetone-d₆, 293 K): 155.49, 116.19, 112.20, 60.22, 41.72, 24.43

¹⁹F NMR (376 MHz, acetone-d₆, 293 K): -120.73 (br., 4 F, CF₂), -124.41 (br., 4 F, CF₂)

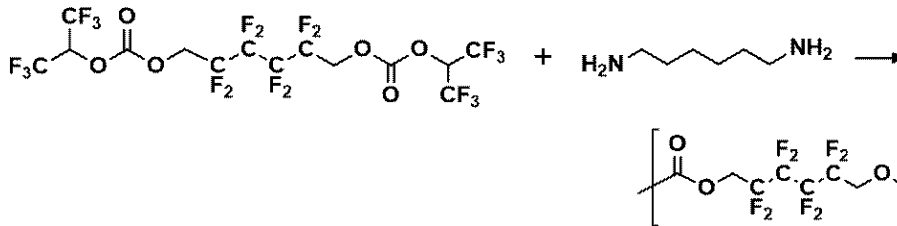
IR (ATR): 3354, 2945, 2868, 1703, 1533, 1455, 1260, 1227, 1170, 1146, 1122, 1045, 974, 870, 773 cm⁻¹

HPLCによる平均分子量: M_n = 11600, M_w = 22100, M_w/M_n = 1.9

【0111】

実施例 27: ポリウレタンの合成

【化38】



(1)

100 mL ナスフラスコに、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (カーボネートオリゴマーを9.5%含有) (0.65 g, 0.92 mmol) と1,6-ヘキサメチレンジアミン (0.105 g, 0.92 mmol) を入れ、150 で1時間攪拌した。その後、反応液をテトラヒドロフランと混合し、溶媒を減圧留去し、50 で2時間真空乾燥させることにより、白色固体である目的化合物を得た (収量: 0.46 g, 0.85 mmol, 収率: 92%)。

¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆, 293 K): 6.72 (t, J = 4.8 Hz, 2 H, NH), 4.68 (m, J = 14 Hz, 4 H, CH₂), 3.17 (q, J = 6.6 Hz, 4 H, CH₂), 1.54 (m, 4 H, CH₂), 1.37 (m, 4 H, CH₂)

¹³C NMR (100 MHz, acetone-d₆, 293 K): 155.47, 116.19, 112.19, 60.19, 41.72, 26.99

¹⁹F NMR (376 MHz, acetone-d₆, 293 K): -120.77 (br., 4 F, CF₂), -124.45 (br., 4 F, CF₂)

IR (ATR): 3344, 2942, 2863, 1791, 1702, 1535, 1259, 1174, 1147, 1119, 1063, 975, 870, 838, 773, 755 cm⁻¹

HPLCによる平均分子量: M_n = 11000, M_w = 17600, M_w/M_n = 1.6

【0112】

(2)

20 mL のナスフラスコに、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (カーボネートオリゴマーを10.7%含有) (2.18 g, 3.0 mmol)、1,6-ヘキサメチレンジアミン (0.349 g, 3.0 mmol)、および溶媒としてテトラヒドロフラン (15 mL) を入れ、室温で5時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、50 で2時間真空乾燥させることにより、白色固体である目的化合物を得た (収量: 1.43 g, 3.0 mmol, 収率: >99%)。

10

20

30

40

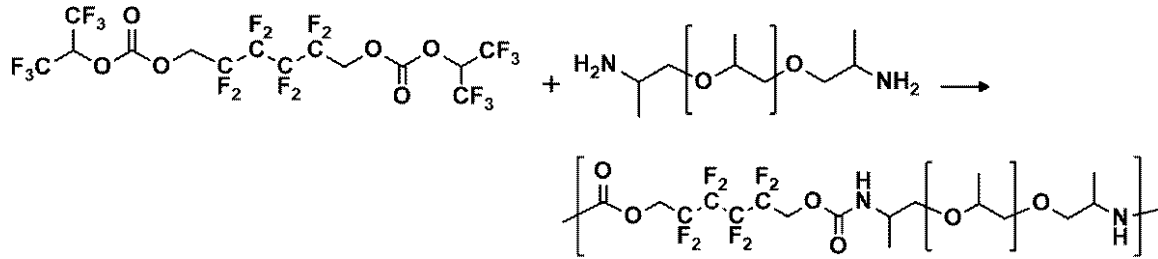
50

HPLCによる平均分子量： $M_n = 7200$, $M_w = 12400$, $M_w / M_n = 1.7$

【0113】

実施例28： ポリウレタンの合成

【化39】



10

(1)

7 mLの試験管に、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)(カーボネートオリゴマーを17.5%含有)(0.38 g, 0.48 mmol)、ポリプロピレングリコールジアミン(PPGDA, 平均分子量: 400)(0.20 g, 0.50 mmol)、および溶媒としてテトラヒドロフラン(1 mL)を入れ、30 で1時間撹拌した。その後、溶媒を減圧留去し、60 で7時間真空乾燥させることにより、無色透明粘性液体である目的化合物を得た(収量: 0.35 g, 0.50 mmol, 収率: 98%)。

20

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 6.60 - 6.54 (br., 2H, NH), 4.72 - 4.68 (br., 4H, CH_2), 3.80 (m, 2H, CH), 3.63 - 3.36 (m, 19H, CH + CH_2), 1.18 (br., 6H, CH_3), 1.11 (br., 15H, CH_3)

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 154.91, 116.19, 112.19, 76.54 - 72.70, 60.35, 48.39, 17.69

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, acetone- d_6 , 293 K): -120.64 (br.), -124.33 (br.)

IR (ATR): 3319, 2976, 2935, 2875, 1782, 1732, 1531, 1456, 1377, 1175, 1100, 1020, 986, 929, 870, 840, 771 cm^{-1}

30

HPLCによる平均分子量： $M_n = 8300$, $M_w = 13600$, $M_w / M_n = 1.6$

【0114】

(2)

10 mLのナスフラスコに2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,6-ヘキサメチレンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)(0.65 g, 1.0 mmol)とポリプロピレングリコールジアミン(PPGDA, 平均分子量: 230)(0.23 g, 1.0 mmol)を入れ、溶媒としてテトラヒドロフラン(2 mL)を加え、20 で2時間撹拌した。その後、溶媒を減圧留去し、50 で2時間真空乾燥させ、薄黄色透明粘性液体である目的化合物を得た(収量: 0.68 g, 1.0 mmol, 収率: >99%, 脱離したHFIPを含む)。

40

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 6.64 - 6.52 (br., 2H, NH), 4.75 - 4.62 (br., 4H, CH_2), 3.87 - 3.75 (br., 2H, CH), 3.58 - 3.36 (m, 19H, CH + CH_2), 1.18 (br., 6H, CH_3), 1.10 (br., 15H, CH_3)

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6 , 293 K): 154.92, 116.19, 112.19, 76.54 - 72.70, 60.35, 48.34, 17.79

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, acetone- d_6 , 293 K): -120.60 (br.), -124.31 (br.)

50

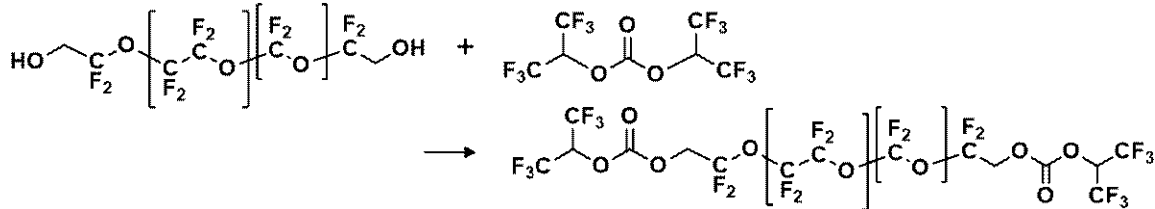
IR (ATR) : 3327, 2977, 2937, 2878, 2360, 1715, 1531, 1456, 1378, 1287, 1226, 1173, 1125, 1100, 983, 894, 870, 841, 771 cm^{-1}

HPLCによる平均分子量: $M_n = 13100$, $M_w = 22400$, $M_w / M_n = 1.7$
【0115】

実施例 29

(1) パーフフルオロポリエーテル(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)の合成

【化40】



10

50 mL ナスフラスコに BHFC (4.8 mmol, 1.1 mL)、ペルフフルオロポリエーテル ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 「Fomblin (登録商標) D2」 Solvay 社製) (0.80 mmol, 1.2 g)、ピリジン (0.16 mmol, 13 μL) を加え、70 で2時間撹拌した。その後、反応溶液に1M塩酸とハイドロフルオロエーテル(「NovacTM 7100」3M社製)を適量添加し、分液して、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。この溶液を減圧濃縮した後、75 で1時間真空乾燥し、無色液体として目的化合物を得た(収量: 1.2 g, 0.62 mmol, 収率: 78%)。

20

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) : 5.54 (br., 2H, CH), 4.63 (br., 4H, CH_2)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K) : -53.45 (m, 12F, CF_2), -73.69 (s, 12F, CF_3), -77.79 (m, 4F, CF_2), -88.88, -91.97 (m, 32F, CF_2)

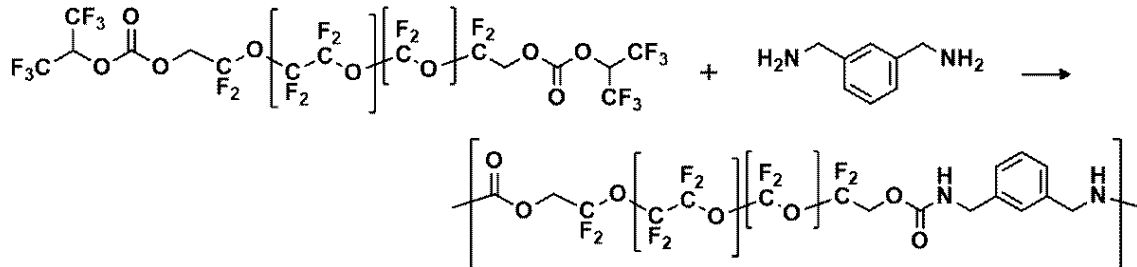
IR (ATR) : 1796, 1386, 1190, 1048, 996, 908 cm^{-1}

30

【0116】

(2) ポリウレタンの合成

【化41】



40

7 mL の試験管に、ペルフフルオロポリエーテルビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (0.38 g, 0.20 mmol) と m-キシリレンジアミン (24 μL , 0.18 mmol) を入れ、100 で2時間撹拌した。その後、反応液を50 で2時間真空濃縮させることにより、無色粘性液体である目的化合物を得た(収量: 0.37 g, 0.20 mmol, 収率: >99%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) : 7.21 - 7.05 (m, 4H, CHAr), 4.46 (br., 4H, CH_2), 4.35 (br., 4H, CH_2)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K) : -51.67 ~ -56.67 (m, 12F, CF_2), -78.02 ~ -81.05 (m, 4F, CF_2), -88.8 ~

50

- 92.02 (m, 32F, CF₂)

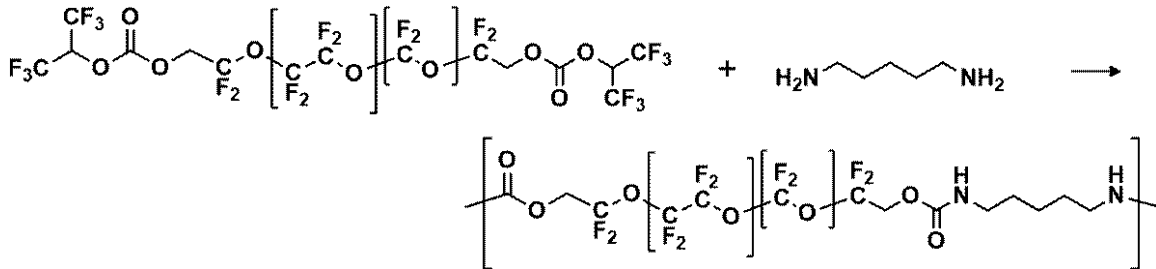
IR (ATR): 3351, 1719, 1541, 1185, 1052, 697 cm⁻¹

HPLCによる平均分子量: M_n = 6400, M_w = 12600, M_w/M_n = 2.0

【0117】

実施例30: ポリウレタンの合成

【化42】



10

7 mLの試験管に、パーフルオロポリエーテルビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)(0.38 g, 0.20 mmol)と1,5-ペンタメチレンジアミン(23 μL, 0.18 mmol)を入れ、100 で2時間撹拌した後、オイルポンプを用いて減圧条件にしながら、120 で30分撹拌した。次いで、反応液を50 で2時間真空濃縮することにより、薄黄色粘性固体である目的化合物を得た(収量: 0.34 g, 0.20 mmol, 収率: >99%)。

20

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 293 K): 4.45 (br., 4H, CH₂), 3.24 (br., 4H, CH₂), 1.38 (br., 6H, CH₂)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, 293 K): -51.76 ~ -56.61 (m, 12F, CF₂), -77.92 ~ -81.13 (m, 4F, CF₂), -88.87 ~ -91.85 (m, 32F, CF₂)

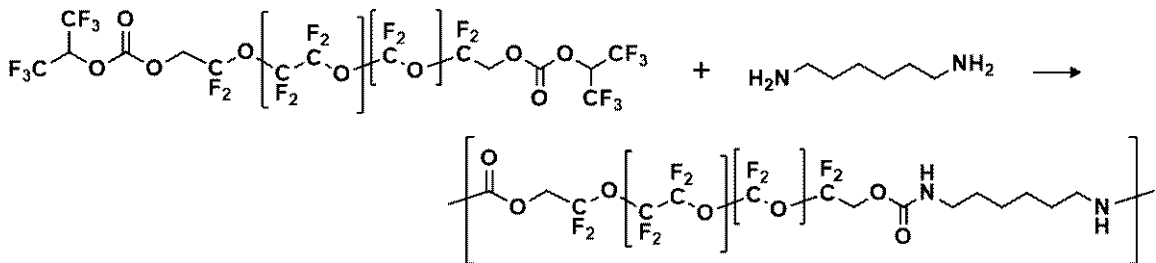
IR (ATR): 3332, 2942, 1720, 1521, 1186, 1059, 815, 695 cm⁻¹

HPLCによる平均分子量: M_n = 6400, M_w = 13000, M_w/M_n = 2.0

【0118】

実施例31: ポリウレタンの合成

【化43】



30

7 mLの試験管に、パーフルオロポリエーテルビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)(0.38 g, 0.20 mmol)と1,6-ヘキサメチレンジアミン(23 μL, 0.18 mmol)を入れ、100 で2時間撹拌した。次いで、反応液を80 で1時間真空濃縮することにより、無色粘性液体である目的化合物を得た(収量: 0.31 g, 0.19 mmol, 収率: 94%)。

40

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 293 K): 5.73 (br., 2H, NH), 4.48 (br., 4H, CH₂), 3.25 (br., 4H, CH₂), 1.45 - 1.36 (br., 4H, CH₂), 1.24 - 1.19 (br., 4H, CH₂)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, 293 K): -51.84 ~ -56.60 (m, 12F, CF₂), -75.41 ~ -81.15 (m, 4F, CF₂), -88.89 ~ -91.90 (m, 32F, CF₂)

50

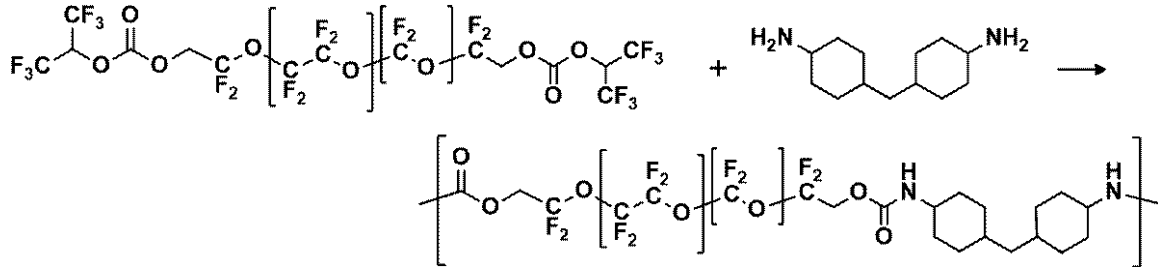
IR (ATR) : 3332, 2944, 1721, 1523, 1186, 1058, 850, 683 cm^{-1}

HPLCによる平均分子量: $M_n = 8300$, $M_w = 17100$, $M_w / M_n = 2.1$

【0119】

実施例32: ポリウレタンの合成

【化44】



10

7 mLの試験管に、パーフルオロポリエーテルビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)(0.38 g, 0.20 mmol)と4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)(23 μL , 0.18 mmol)を入れ、100で2時間撹拌した。次いで、反応液を80で1時間真空濃縮することにより、無色粘性液体である目的化合物を得た(収量: 0.31 g, 0.19 mmol, 収率: 94%)。

20

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) : 4.43 (br., 4H, CH_2), 3.42 (br., 2H, CH), 2.01 - 0.98 (m, 20H, CH_2)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K) : -51.69 ~ -56.41 (m, 12F, CF_2), -77.91 ~ -80.74 (m, 4F, CF_2), -88.84 ~ -91.91 (m, 32F, CF_2)

IR (ATR) : 3332, 2944, 1721, 1523, 1186, 1058, 850, 683 cm^{-1}

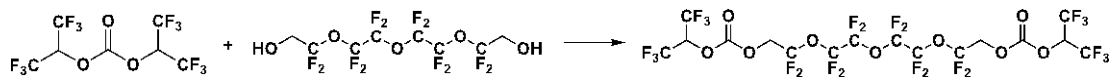
HPLCによる平均分子量: $M_n = 9400$, $M_w = 20500$, $M_w / M_n = 2.2$

【0120】

実施例33: ポリウレタンの合成

(1) 1H, 1H, 11H, 11H-ドデカフルオロ-3,6,9-トリオキサウンデカンビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート)の合成

【化45】



25 mLナスフラスコに、BHFC(12 mmol, 2.64 mL)、1H, 1H, 11H, 11H-ドデカフルオロ-3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-ジオール(2.0 mmol, 0.82 g)、ピリジン(0.20 mmol, 16 μL)、及び溶媒としてアセトニトリル(1 mL)を加え、20で6時間加熱撹拌した。その後、反応液に1 M塩酸とハイドロフルオロエーテル(「NovacTM 7100」3M社製)を適量添加し、分液して有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。得られた溶液から溶媒を減圧留去した後、50で1.5時間真空乾燥させ、白色固体である目的化合物を得た(収量: 1.49 g, 1.9 mmol, 収率: 93%)。

40

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) : 5.55 (sep, $J = 5.6$ Hz, 2H, CH), 4.64 (t, $J = 8.4$ Hz, 4H, CH_2)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 293 K) : 152.42, 120.04, 117.57, 114.51, 111.64, 71.24, 66.20

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 293 K) : -73.67 (m, 12F, CF_3), -77.77 (m, 4F, CF_2), -88.83 (m, 4F, CF_2), -88

50

. 94 (s, 4F, CF₂)

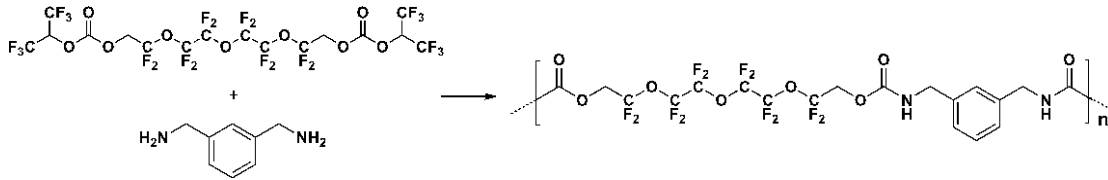
IR (ATR): 2988, 2360, 1791, 1385, 1322, 1288, 1247, 1196, 1146, 1108, 1044, 990, 949, 907, 776, 690 cm⁻¹

FT-MS: m/z calculated for [M+Na]⁺ (C₁₆H₆F₂₄O₉) 820.9498, found 821.3282

【0121】

(2) ポリウレタンの合成

【化46】



10

10 mL のナスフラスコに、H, 1H, 11H, 11H - ドデカフルオロ - 3, 6, 9 - トリオキサウンデカン ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルカーボネート) (0.80 g, 1.0 mmol) と m - キシリレンジアミン (130 μL, 1.0 mmol) を入れ、150 で1時間攪拌した。その後、不溶分をテトラヒドロフランに溶解させ、溶媒を減圧留去し、50 で2時間真空乾燥させ、黄色固体である目的化合物を得た (収量: 0.68 g, 0.99 mmol, 収率: 99%) で得た。

20

¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆, 293 K): 7.30 - 7.21 (m, 4H, CHAr), 4.66 (t, J = 10.2 Hz, 4H, CH₂), 4.34 (d, J = 6.4 Hz, 4H, CH₂)

¹³C NMR (125 MHz, acetone-d₆, 293 K): 155.62, 140.25, 129.43, 127.28, 126.96, 123.15, 115.52, 113.24, 68.08, 62.29, 45.43, 26.18

¹⁹F NMR (376 MHz, acetone-d₆, 293 K): -78.29 (m, 4F, CF₂), -89.15 (br., 4F, CF₂), -89.48 (s, 4F, CF₂)

30

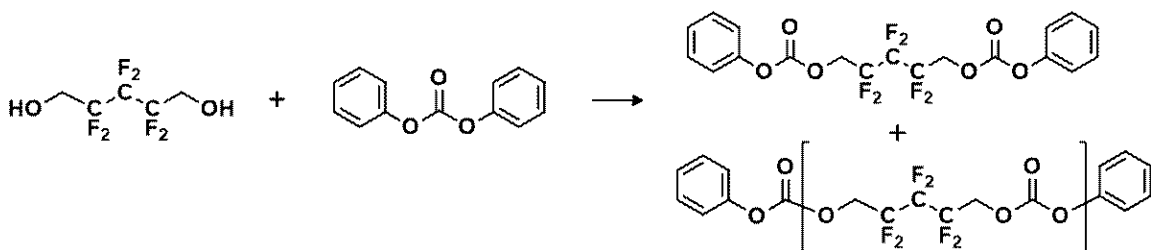
IR (ATR): 3330, 2974, 2364, 1699, 1540, 1412, 1172, 1108, 1057, 962, 774, 703 cm⁻¹

HPLCによる平均分子量: M_n = 4800, M_w = 12100, M_w/M_n = 2.5

【0122】

比較例4

【化47】



40

50 mL ナスフラスコに、ジフェニルカーボネート (24 mmol, 5.1 g)、1, 5 - HF PDL (4.0 mmol, 0.84 g)、およびピリジン (1.2 mmol, 96 μL) を入れ、80 で12日間攪拌した。次いで、溶媒を減圧蒸留で除去した後、ガラスチューブオープンを用いて減圧蒸留した。

その結果、黄色粘性固体として目的化合物である2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ペンタメチレンジフェニルカーボネートが得られたが (収量: 1.1 g, 2.5 mmol, 収率: 63%)、目的化合物中には重合物が62%含まれていた。

50

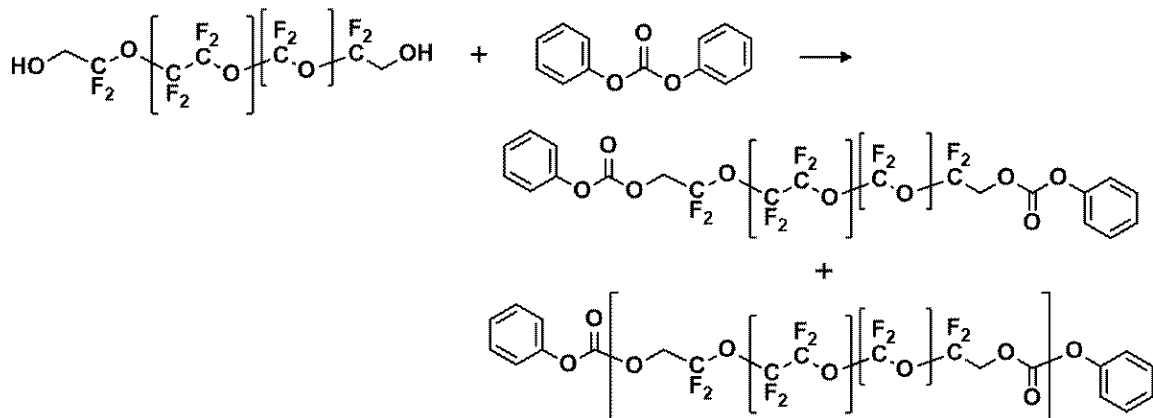
以上の結果の通り、フルオロカーボネート化合物ではなくジフェニルカーボネートを用いた場合には、望まない重合反応が進行してポリカーボネートが生成し、ポリウレタンの合成が困難となった。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): 7.41 (t, $J = 8.0$ Hz, 4 H, CHAr), 7.30 - 7.26 (m, 2 H, CHAr), 7.21 - 7.18 (m, 4 H, CHAr), 4.79 - 4.65 (br., 10 H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$)
 $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 293 K): -119.98 ~ -120.18 (m, 4 F, CF_2), -125.62 (m, 2 F, CF_2)
 IR (ATR): 1772, 1593, 1496, 1410, 1240, 1154, 984, 895, 772, 687 cm^{-1}

【0123】

比較例 5

【化48】



50 mL ナスフラスコに、ジフェニルカーボネート (10 mmol, 2.1 g)、ペルフルオロポリエーテル (「Fomblin (登録商標) D2」 Solvay 社製) (1.0 mmol, 1.5 g)、およびピリジン (1.0 mmol, 81 μL) を入れ、85 で9日間、相分離した溶液が混ざるよう強く攪拌した。反応後、反応液にジクロロメタンを加えてデカンテーションにより液体部分を除去した後に、ガラスチューブオープンを用いて減圧蒸留した。

その結果、無色液体として目的化合物であるパーフルオロポリエーテルジフェニルカーボネートが得られたが (収量: 0.67 g, 0.38 mmol, 収率: 38%)、目的化合物中には重合物が76%含まれていた。

以上の結果の通り、フルオロカーボネート化合物ではなくジフェニルカーボネートを用いた場合には、おそらく反応液が2層に分離したことにより反応の進行が遅くなり、更に望まない重合反応が進行してポリカーボネートが生成し、ポリウレタンの合成が困難となった。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 293 K): 7.40 (t, $J = 8.0$ Hz, 4 H, CHAr), 7.30 - 7.26 (m, 2 H, CHAr), 7.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 4 H, CHAr), 4.61 - 4.50 (br., 17 H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$)
 $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 293 K): -54.88 (m, 12 F, CF_2), -80.61 (m, 4 F, CF_2), -89.00 ~ -91.92 (m, 32 F, CF_2)
 IR (ATR): 1790, 1182, 1055, 826 cm^{-1}

10

20

30

40

50

フロントページの続き

委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 砂山 佳孝

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 柿内 俊文

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 国際公開第2020/100970(WO, A1)

特表2017-530091(JP, A)

国際公開第2014/171367(WO, A1)

国際公開第2018/211953(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G71/00-71/04

C07C69/96