

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3988552号
(P3988552)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int.CI.

F 1

C08F 22/20 (2006.01)
C07C 69/734 (2006.01)C08F 22/20
C07C 69/734

Z

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-198932 (P2002-198932)
 (22) 出願日 平成14年7月8日 (2002.7.8)
 (65) 公開番号 特開2004-35865 (P2004-35865A)
 (43) 公開日 平成16年2月5日 (2004.2.5)
 審査請求日 平成17年4月26日 (2005.4.26)

(73) 特許権者 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 海田 由里子
 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
 (72) 発明者 山本 博嗣
 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

審査官 藤本 保

最終頁に続く

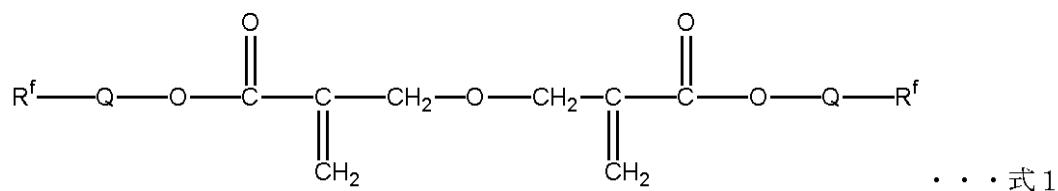
(54) 【発明の名称】含フッ素化合物および含フッ素重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式 1 で表される含フッ素化合物。

【化 1】



10

ただし、式 1 における記号は以下の意味を示す。

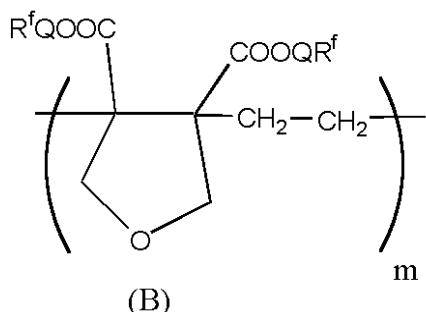
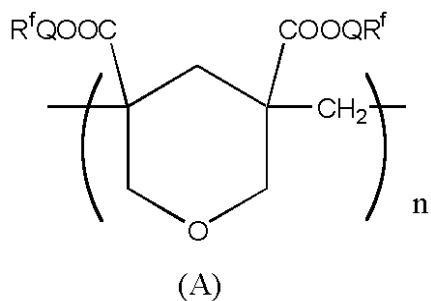
R^f : 炭素数 1 ~ 20 のポリフルオロアルキル基。ただし、 R^f 基中のフッ素原子の割合 [(R^f 基中のフッ素原子数) / (R^f 基と同一炭素数の対応するアルキル基の水素原子数)] × 100 (%) は 60 % 以上である。

Q : 炭素数 1 以上の 2 倍炭化水素基。

【請求項 2】

前記式 1 で表される化合物を環化重合して得られる下式 (A) および / または (B) で表される繰り返し単位を含む含フッ素重合体。

【化2】



10

ただし、式(A)、式(B)における記号は、以下の意味を示す。

R^f : 炭素数1~20のポリフルオロアルキル基。ただし、 R^f 基中のフッ素原子の割合 [$(R^f$ 基中のフッ素原子数) / (R^f 基と同一炭素数の対応するアルキル基の水素原子数)] × 100(%)は60%以上である。

Q : 炭素数1以上の2価炭化水素基。

n、m : それぞれ独立に、1以上の整数。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な含フッ素化合物および含フッ素重合体に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

主鎖に環構造を有する重合体としては、側鎖に炭化水素基を有する重合体は合成できるが、側鎖にポリフルオロアルキル基(以下、 R^f 基と記す。)を有する含フッ素重合体は合成できていない。また、該含フッ素重合体を合成できる含フッ素化合物も得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、主鎖に環構造を有する含フッ素重合体の合成について鋭意検討した結果、特定の含フッ素化合物を用いれば、主鎖に環構造を有する含フッ素重合体が得られることを見出した。

30

【0004】

すなわち、本発明は、主鎖に環構造を有する新規な含フッ素重合体および該重合体を合成できる新規な含フッ素化合物の提供を目的とする。該含フッ素重合体は、側鎖に R^f 基を有するため、側鎖の立体規則性が高度に制御でき、非晶質であるが R^f 基の配向に由来した低表面張力を発現できる。また、該含フッ素重合体は R^f 基含有環構造を主鎖に有するため、同炭素数の R^f 基を含有する主鎖に環構造を有さない重合体と比較して、高いガラス転移温度(T_g)を有し、該含フッ素重合体を用いて形成した膜の機械強度が高い。

【0005】

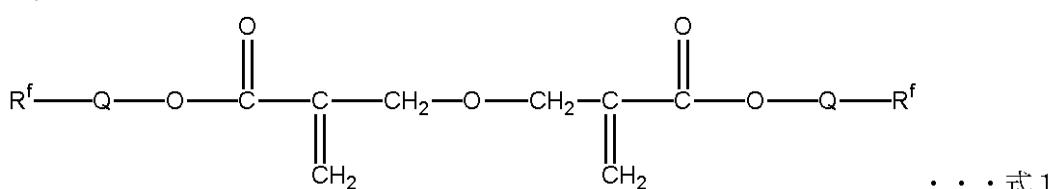
【課題を解決するための手段】

40

本発明は、下式1で表される含フッ素化合物(以下、化合物1とも記す。)を提供する。

【0006】

【化3】



50

【 0 0 0 7 】

ただし、化合物 1 における記号は以下の意味を示す。

R^f : 炭素数 1 ~ 20 のポリフルオロアルキル基。ただし、 R^f 基中のフッ素原子の割合 [$(R^f$ 基中のフッ素原子数) / (R^f 基と同一炭素数の対応するアルキル基の水素原子数)] × 100 (%) は 60 % 以上である。

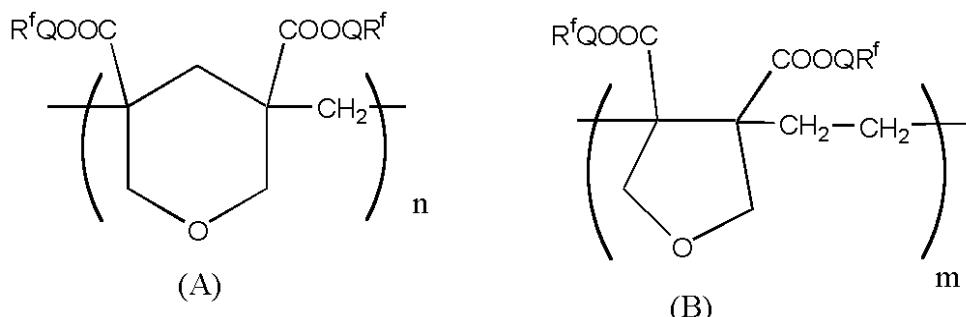
Q：炭素数1以上の2価炭化水素基。

[0 0 0 8]

また本発明は、前記化合物1を環化重合して得られる下式(A)および/または(B)で表される繰り返し単位を含む含フッ素重合体を提供する。

[0 0 0 9]

【化 4】



[0 0 1 0]

ただし、式(A)、式(B)における記号は、以下の意味を示す。

○：炭素数1以上の2価炭化水素基。

R^f : 炭素数 1 ~ 20 のポリフルオロアルキル基。ただし、 R^f 基中のフッ素原子の割合 [(R^f 基中のフッ素原子数) / (R^f 基と同一炭素数の対応するアルキル基の水素原子数)] × 100 (%) は 60 % 以上である。

n, m : それぞれ独立に 1 以上の整数

[0 0 1 1]

【発明の実施の形態】

【光明の実施の形態】
化合物1において、R^fは炭素数1～20のR^f基であり、R^fの炭素数は2～16が好ましく、特に4～12が好ましい。R^f基とはアルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。R^f基中のフッ素原子の割合は、[(R^f基中のフッ素原子数) / (R^f基と同一炭素数の対応するアルキル基の水素原子数)] × 100(%)で表現した場合に、60%以上であり、80%以上が好ましい。

【 0 0 1 2 】

R^f としては、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（すなわちペルフルオロアルキル基）が好ましい。また、 R^f 基中の炭素 - 炭素結合間に、エーテル性の酸素原子が挿入されていてもよい。また R^f 基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が好ましい。

[0 0 1 3]

R^f としては、以下の具体例が挙げられるが、これらに限定されない。なお以下の例においては、同一分子式を有する構造の異なる基である、構造異性の基を含む。

[0 0 1 4]

$C F_3$ -、 $C_2 F_5$ -、 $C_3 F_7$ - [$F(C F_2)$]₃ -、 $(C F_3)_2 C F$ -]、 $C_4 F_9$ - [$F(C F_2)_4$ -、 $(C F_3)_2 C F C F_2$ -、 $(C F_3)_3 C$ -、 $C F_3 C F_2 C F(C F_3)$ -]、 $C_5 F_{11}$ - [$F(C F_2)_5$ - 等]、 $C_6 F_{13}$ - [$F(C F_2)_3 C(C F_3)_2$ - 等]、 $C_8 F_{17}$ -、 $C_{10} F_{21}$ -、 $C_{12} F_{25}$ -、 $C_{15} F_{31}$ -、 $H(C F_2)_t$ -、 $(C F_3)_2 C F(C F_2)_s$ - (ただし、 t は 1 ~ 20 の整数、 s は 1 ~ 17 の整数。) 等。

【 0 0 1 5 】

$C F_3 (C F_2)_4 O C F (C F_3) - , F [C F (C F_3) C F_2 O] v C F (C F_3)$
 $) C F_2 C F_2 - , F [C F (C F_3) C F_2 O] u C F (C F_3) - , F [C F (C F$
 $_3) C F_2 O] u C F_2 C F_2 - , F (C F_2 C F_2 C F_2 O) u C F_2 C F_2 - , F ($
 $C F_2 C F_2 O) w C F_2 C F_2 - , C_6 F_5 - , C_6 F_5 C F = C F - , C H_2 = C H$
 $C_6 F_{1,2} -$ (ただし、 v は1～5の整数、 u は1～6の整数、 w は1～9の整数。) 等
。

【 0 0 1 6 】

化合物 1において、Qとしては炭素数 1以上のアルキレン基が好ましく、特に炭素数 2～4のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。Qとしては、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-等が好ましい。

【 0 0 1 7 】

化合物 1 の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

C₄F₉(CH₂)₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₂C₄F₉(以下、C₄FADと記す。)、C₄F₉(CH₂)₃O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₃C₄F₉、C₄F₉CH(CH₃)CH₂CH₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)OCH(CH₃)CH₂CH₂C₄F₉、C₆F₁₃(CH₂)₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₂C₆F₁₃(以下、C₆FADと記す。)、C₆F₁₃(CH₂)₃O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₃C₆F₁₃、C₆F₁₃CH(CH₃)CH₂CH₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₂C₆F₁₃、C₈F₁₇(CH₂)₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₂C₈F₁₇、C₈F₁₇(CH₂)₃O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₃C₈F₁₇(以下、C₈PFADと記す。)、C₈F₁₇CH(CH₃)CH₂CH₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)OCH(CH₃)CH₂CH₂C₈F₁₇(以下、C₈BFADと記す。)、C₁₀F₂₁(CH₂)₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₂C₁₀F₂₁、C₁₀F₂₁(CH₂)₃O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)O(CH₂)₃C₁₀F₂₁、C₁₀F₂₁CH(CH₃)CH₂CH₂O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)OCH(CH₃)CH₂CH₂C₁₀F₂₁等。
20
30

【 0 0 1 8 】

化合物 1 は、以下の方法で合成できる。

1. $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CO})\text{CH}=\text{CH}_2$ 等のアクリル酸エステルとパラホルムアルデヒドとを、トリエチレンジアミン等の塩基性触媒の存在下で 80 ~ 100 にて反応させる方法 (Polymer, 35, 3317 (1994))。反応を促進するためには、アクリル酸エステルとパラホルムアルデヒドとの相溶性を高めるのが好ましく、tert-ブチルアルコール等の溶剤を用いるのが好ましい。塩基性触媒としては、トリエチレンアミン、ジアザビシクロウンデセン等のジアザビシクロ構造を有する三級アミンが好ましい。

【 0 0 1 9 】

2. $\text{X}(\text{CO})\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CO})\text{X}$ と R^fQOH とを反応させる方法。ただし、X は水酸基または塩素原子、Q、 R^f は化合物 1 におけるのと同様の基を示す。

X が水酸基である化合物 2 を出発物質とする場合は、パラトルエンスルホン酸等を触媒として用いる。X が塩素原子である化合物 3 を出発物質とする場合は、反応において発生する塩酸をトラップするために、トリエチルアミン、ピリジン等の 3 級アミンを添加する。

【 0 0 2 0 】

前記化合物 2 は、アクリル酸エステルとパラホルムアルデヒドとを、公知の方法（P o 1 50

y m e r , 3 5 , 3 3 1 7 (1 9 9 4)) で反応させて得られた化合物 4 を、トリフルオロ酢酸中、室温で 24 時間攪拌することで得られる。前記化合物 3 は、前記化合物 4 と大過剰の塩化チオニルとを、60°で 48 時間攪拌することで得られる。

【 0 0 2 1 】

本発明の含フッ素重合体は、前記化合物 1 を環化重合して得られる前記式 (A) で表される繰り返し単位 (以下、単位 A とも記す。) および / または前記式 (B) で表される繰り返し単位 (以下、単位 B とも記す。) を含む。該含フッ素重合体には、単位 A、単位 B のどちらか一方が含まれていてもよく、両方とも含まれていてもよい。両方とも含まれる場合は、重合体において、交互またはランダムのどちらの場合でもよい。本発明の含フッ素重合体は、単位 A からなる重合体、単位 A および単位 B からなる共重合体が好ましい。

10

【 0 0 2 2 】

含フッ素重合体は、前記化合物 1 を環化重合することにより得られ、化合物 1 の環化重合反応の条件に応じて、単位 A、単位 B が生成する。Q が炭素数 3 以上の場合、単位 A からなる重合体が生成し、Q が炭素数 2 以下の場合、単位 A と単位 B とを含む共重合体が生成する。

【 0 0 2 3 】

含フッ素重合体において、R^f、Q としては、前記化合物 1 におけるのと同様の態様が好ましい。n は 3 ~ 1 0 0 0 が好ましく、特に 5 ~ 1 0 0 が好ましい。m は 3 ~ 1 0 0 0 が好ましく、特に 5 ~ 1 0 0 が好ましい。また、含フッ素重合体の数平均分子量 (M_n) は、該重合体を用いて形成した膜の機械強度に優れることとコーティング性に優れるため、5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましく、特に 8 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 が好ましい。分子量分布 (M_w / M_n) は、1.1 ~ 5 が好ましく、特に 1.2 ~ 2 が好ましい。

20

【 0 0 2 4 】

含フッ素重合体は、単位 A、単位 B 以外に、他の单量体の繰り返し単位を含んでいてもよい。他の单量体の繰り返し単位は、該重合体中に 50 質量 % 以下含まれていてもよく、含まれなくてもよい。他の单量体としては、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエーテル、置換されていてもよいオレフィン等が好ましく挙げられ、特に共重合性に優れるため(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【 0 0 2 5 】

該(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n - プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t e r t - ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、アクリル酸 1 H、1 H、2 H、2 H - パーフルオロデカニル等が好ましく挙げられる。

30

【 0 0 2 6 】

含フッ素重合体の製造方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、ラジカル重合、アニオン重合、配位アニオン重合、グループトランスファー重合等が好ましく、特にラジカル重合が好ましい。ラジカル重合において、ラジカル重合開始剤は特に限定されないが、アゾビスイソブチロニトリル(以下、A I B N と記す。)等のアゾ系開始剤、ナイパーウ B W またはパーオイル I P P (どちらも日本油脂社製商品名) 等のパーオキシド系開始剤が好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

含フッ素重合体の製造においては、溶媒を使用してもよい。該溶媒としては、ハロゲン化炭化水素、含フッ素化合物等が好ましく挙げられる。たとえば、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン等の炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ペンタフルオロジクロロプロパン(旭硝子社製商品名「アサヒクリン A K 2 2 5」、以下 A K 2 2 5 と記す。)、1 H - パーフルオロヘキサン、ヘキサフルオロイソブチルアルコール、パーフルオロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテル等が好ましく、特に A K 2 2 5 が好ましい。A K 2 2 5 を用いると、生成した含フッ素重合体

50

の溶解性に優れるため好ましい。

【0028】

含フッ素重合体の製造において、原料の濃度は特に限定されないが、4～30質量%が好ましく、特に4～25質量%が好ましい。原料の濃度が該範囲にあると、含フッ素重合体の収率がよく、分子間の重合が進みにくく架橋反応が起こりにくいため、目的とする含フッ素重合体が効率よく得られる。AK225を溶媒に用いる場合、開始剤としてはパーオイルIPPを用いるのが好ましく、窒素雰囲気下で、温度50で重合を行うのが好ましい。

【0029】

含フッ素重合体は、重合開始剤を溶解した溶媒中にQが炭素数3以上である化合物1を入れて、60で10時間環化重合反応を行うと、単位Aからなる重合体が得られる。他の单量体との共重合体を製造する場合には、化合物1とともに他の单量体も溶媒中へ入れることで共重合体が製造できる。また、Qが炭素数2以下である化合物1を用いて前述の方法で環化重合反応を行うと、単位Aおよび単位Bからなる重合体が製造できる。該反応の温度は30～100が好ましく、圧力は常圧が好ましく、該反応は窒素雰囲気下で行うのが好ましい。

【0030】

【実施例】

以下に本発明の実施例(例1～9)を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、化合物の同定は¹H-NMR、¹⁹F-NMRにより行い、重合体の分子量はPMMAを標準物質としてGPC法(溶媒:AK22kcb、旭硝子社製商品名。)により測定した。

【0031】

[合成例1]

内容積1Lの3つ口フラスコに、tert-ブチルアクリレート(以下、tBuAと記す。)の128g(1モル)、パラホルムアルデヒドの40g(1モル)、トリエチレンジアミンの15g(0.14モル)およびハイドロキノンの20gを入れて、90で5日間反応させた。

【0032】

反応終了後、水で洗浄し、減圧蒸留して白色結晶のビス(1-ヒドロキシメチルアクリル酸tert-ブチル)エーテル[C₄H₉O(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)OC₄H₉] (以下、tBuADと記す。)を90.8g(収率68%)を得た。前記フラスコに、得られたtBuADの84g(0.5モル)およびトリフルオロ酢酸の300mLを入れて、室温で24時間攪拌した。生成した白色の沈殿物をろ過し、アセトンで再結晶して、ビス(-ヒドロキシメチルアクリル酸)エーテル[HOCOC(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)COOH] (以下、AADと記す。)の74g(収率96%)を得た。

【0033】

[合成例2]

内容積1Lの3つ口フラスコに、tBuADの84g(0.5モル)および塩化チオニルの595g(5モル)を入れて、窒素雰囲気下、40で48時間攪拌した。減圧下にて過剰の塩化チオニルを除去した後、残渣を減圧蒸留して、121～123、0.8mmHgの留分をビス(-ヒドロキシメチルアクリル酸クロリド)エーテル[C₁(CO)C(CH₂)CH₂OCH₂C(CH₂)(CO)C₁] (以下、AACと記す。)の38g(収率80%)を得た。

【0034】

[例1]

内容積1Lの3つ口フラスコに、F(CF₂)₆(CH₂)₂O(CO)CH=CH₂(以下、C₆FAと記す。)の418g(1モル)、パラホルムアルデヒドの40g(1モル)、トリエチレンジアミンの15g(0.14モル)およびハイドロキノンの20gを

10

20

20

30

40

50

入れて、90℃で5日間反応させた。

【0035】

反応終了後、得られた反応液を2Lのメタノール中に注ぎ、30分間攪拌した。さらに、-20℃で一晩保持し、白色結晶のC6FADを311g(収率68%)を得た。C6FADについての測定結果を以下に示す。

【0036】

^{19}F -NMR(CFC₁₃基準)、 ^1H -NMR(TMS基準) [ppm]
 a: 5.96(2H, d), b: 6.31(2H, d), c: 4.18(4H, s), d: 4.52(4H, t), e: 2.62~3.0(4H, m), f: -117(4F), g-i: -122.3~-124.1(12F), j: -127.6(4F), k: -83.6(6F)。

【0037】

[例2]

C6FAの代わりに、F(CF₂)₈(CH₂)₃O(CO)CH=CH₂の538g(1モル)を用いた以外は、例1と同様にしてC8PFADの451g(収率75%)を得た。C8PFADについての測定結果を以下に示す。

【0038】

^{19}F -NMR(CFC₁₃基準)、 ^1H -NMR(TMS基準) [ppm]
 a: 5.96(2H, d), b: 6.31(2H, d), c: 4.18(4H, s), d: 4.30(4H, t), e: 2.12(4H, m), f: 2.50(4H, m), g: -117(4F), h-1: -123.6~-125.8(20F), m: -128.3(4F), n: -83.6(6F)。

【0039】

[例3]

C6FAの代わりに、F(CF₂)₈(CH₂)₂CHCH₃O(CO)CH=CH₂の552g(1モル)を用いた以外は、例1と同様にしてC8BFADの513g(収率87%)を得た。C8BFADについての測定結果を以下に示す。

【0040】

^{19}F -NMR(CFC₁₃基準)、 ^1H -NMR(TMS基準) [ppm]
 a: 5.96(2H, d), b: 6.31(2H, d), c: 4.18(4H, s), d: 4.89(2H, q), e: 1.86(6H, d), f: 4.42(4H, m), g: 2.56(4H, m), h: -117(4F), i-m: -123.6~-125.8(20F), n: -128.3(4F), o: -83.6(6F)。

【0041】

[例4]

内容積1Lの三口フラスコに、AADの58g(1モル)、F(CF₂)₄(CH₂)₂OHの186g(2モル)、パラトルエンスルホン酸二水和物の2.32g、ハイドロキノンの0.5の8gを入れて、80℃、200mHgで15時間攪拌を行った。

【0042】

反応終了後、水洗して、有機層にヘキサン500mLを加えて0℃に冷却し、析出した白色結晶を濾取して、C4FADの187g(収率78%)を得た。C4FADについての測定結果を以下に示す。

【0043】

^{19}F -NMR(CFC₁₃基準)、 ^1H -NMR(TMS基準) [ppm]
 a: 5.96(2H, d), b: 6.31(2H, d), c: 4.18(4H, s), d: 4.43(4H, t), e: 2.56(4H, m), f: -117(4F), g: -123.6(4F), h: -128.3(4F), i: -83.6(6F)。

【0044】

[例5]

内容積1Lの三口フラスコに、AACの95g(1モル)、トリエチルアミンの104g

(1モル)、ハイドロキノンの0.58g、クロロホルムの400mLを入れて、1時間かけて $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ の186g(2モル)を滴下した。

【0045】

50℃で5時間攪拌し、反応終了後、水洗して、有機層から減圧下でクロロホルムを留去して粗生成物を得た。得られた粗生成物に、ヘキサン500mLを加えて0℃に冷却し、析出した白色結晶を濾取して、C4FADの189g(収率78%)を得た。

【0046】

[例6] 1Lの三つ口フラスコ中に、C6FADの125g、ナイパーBW(日本油脂社製)の1.2gおよびAK225cbの500mLを入れて、窒素置換後、60℃で10時間重合反応を行った。得られた反応溶液を、2Lのアセトン中に注ぎ、重合体を析出させた。得られた重合体を濾過し、アセトンで洗浄して、60℃で一晩真空乾燥を行い、 M_n が18300であり、 M_w/M_n が2.14である粉末状重合体(C6FADの重合体。)の118g(収率94%)を得た。

10

【0047】

[例7] C6FADの代わりに、C8PFAを用いた以外は例6と同様にして、 M_n が23000であり、 M_w/M_n が2.47であるC8PFAの重合体の120g(収率96%)を得た。

【0048】

20

【例8】

C6FADの代わりに、C8BFAを用いた以外は例6と同様にして、 M_n が28000であり、 M_w/M_n が2.33であるC8BFAの重合体の120g(収率96%)を得た。 $^{13}\text{C-NMR}$ の分析結果から、該重合体における環構造はすべて単位Aであることがわかった。

【0049】

【例9】

C6FADの代わりに、C4FADを用いた以外は例6と同様にして、 M_n が28000であり、 M_w/M_n が2.33であるC4FADの重合体の120g(収率96%)を得た。 $^{13}\text{C-NMR}$ の分析結果から、該重合体における環構造は単位Aと単位Bが半分ずつ含まれることがわかった。

30

【0050】

【発明の効果】

本発明によれば、主鎖に環構造を有する新規な含フッ素重合体および該重合体を合成できる新規な含フッ素化合物が得られる。該含フッ素重合体および含フッ素化合物は撥水性に優れる。該含フッ素重合体は、側鎖にR^f基を有するため、側鎖の立体規則性が高度に制御でき、非晶質であるがR^f基の配向に由来した低表面張力を発現できる。また、該重合体は主鎖に環構造を有するため、R^f基の炭素数が同じで主鎖に環構造を有さない重合体と比較して高いガラス転移温度(T_g)を有し、該重合体を用いて形成した膜の機械強度が高い。そのため、該含フッ素重合体は、防汚フィルム、低反射フィルムに有用である。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-206864(JP,A)
特開平10-031119(JP,A)
特表平09-502429(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F22/20

C08F122/20

C08F222/20

C07C69/734

CA(STN)