

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 493/10 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680038018.4

[43] 公开日 2008年10月15日

[11] 公开号 CN 101287739A

[22] 申请日 2006.10.10

[21] 申请号 200680038018.4

[30] 优先权

[32] 2005.10.11 [33] JP [31] 296817/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/320516 2006.10.10

[87] 国际公布 WO2007/043672 英 2007.4.19

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.11

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 伊藤孝之 佐久间俊光

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

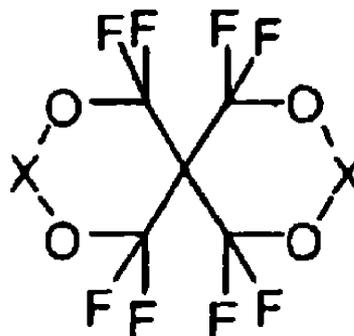
权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

新型含氟螺缩醛化合物及其制备方法

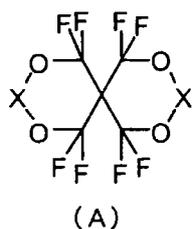
[57] 摘要

一种由以式(A)表示的含氟螺缩醛化合物，(A)其中X表示 $>C(CF_3)(Y)$ 或 $>C=CF_2$ ，其中Y表示 $-CF_2OCOR^1$ 、 $-COOR^2$ 、 $-COF$ 或 $-CH_2OR^3$ ， R^1 表示含有至少一个氟原子的烷基或环烷基， R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基，并且 R^3 表示氢原子或酰基；其中 R^1 的烷基或环烷基可以具有除氟原子以外的取代基， R^2 的烷基或环烷基可以具有取代基；并且 R^3 的酰基可以具有取代基。



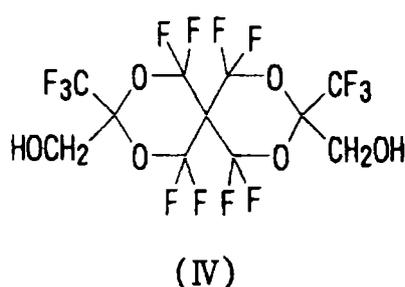
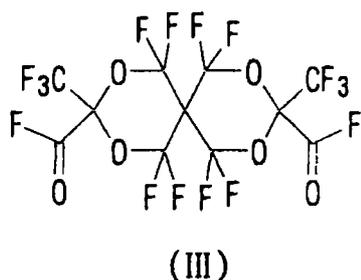
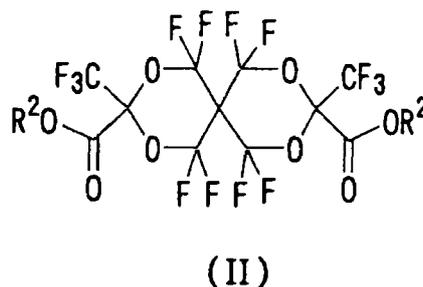
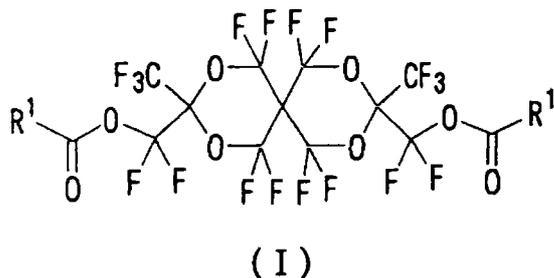
(A)

1. 一种由以下式(A)表示的含氟螺缩醛化合物:



其中 X 表示 $>C(CF_3)(Y)$ 或 $>C=CF_2$, 其中 Y 表示 $-CF_2OCOR^1$ 、 $-COOR^2$ 、 $-COF$ 或 $-CH_2OR^3$, R^1 表示含有至少一个氟原子的烷基或环烷基, R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基, 并且 R^3 表示氢原子或酰基, 其中 R^1 的烷基或环烷基可以具有除氟原子以外的取代基, R^2 的烷基或环烷基可以具有取代基, 并且 R^3 的酰基可以具有取代基。

2. 如权利要求 1 所述的含氟螺缩醛化合物, 其中式(A)表示的化合物是以下式(I)、(II)、(III)、以及(IV)中任意一个所表示的化合物:

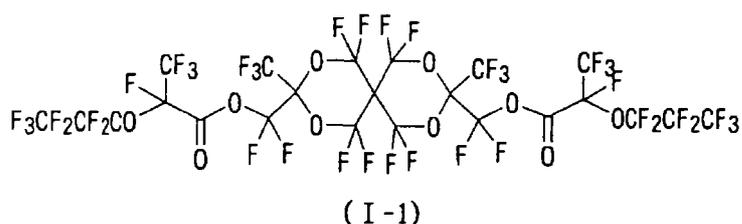


其中 R^1 表示具有至少一个氟原子的烷基或环烷基, R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基, 其中 R^1 的烷基或环烷基可以具有除氟原子以外的取代基, 并且 R^2 的烷基或环烷基可以具有取代基。

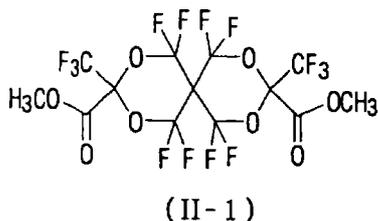
3. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟螺缩醛化合物,其中 R^1 表示全氟烷基。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟螺缩醛化合物,其中,在式(A)中, R^3 表示氢原子或 $-\text{COC}(R^4)=\text{CH}_2$, 其中 R^4 表示氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

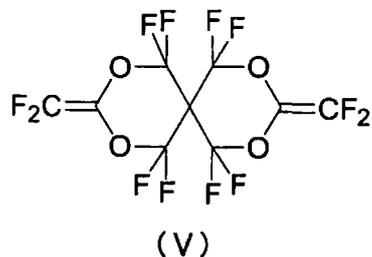
5. 一种由式(I-1)表示的全氟酯化合物:



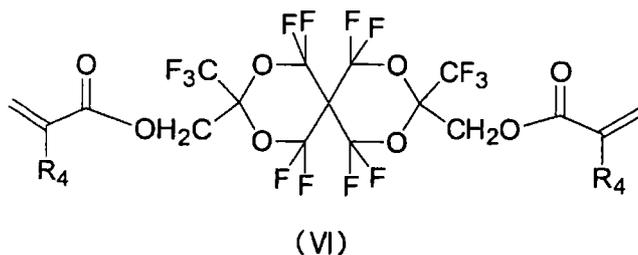
6. 一种由式(II-1)表示的甲基酯化合物:



7. 一种由式(V)表示的全氟二烯化合物:

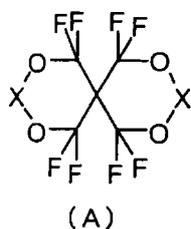


8. 一种由式(VI)表示的含氟二丙烯酸酯化合物:



其中 R^4 表示氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

9. 由以下式(A)表示的含氟螺缩醛化合物的制备方法, 该方法包括氟化由酰氧基丙酮或丙酮酸酯与季戊四醇反应而获得的螺缩醛化合物的步骤;



其中 X 表示 $>C(CF_3)(Y)$ 或 $>C=CF_2$, 其中 Y 表示 $-CF_2OCOR^1$ 、 $-COOR^2$ 、 $-COF$ 或 $-CH_2OR^3$, R^1 表示含有至少一个氟原子的烷基或环烷基, R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基, 并且 R^3 表示氢原子或酰基; 其中 R^1 的烷基或环烷基可以具有除氟原子以外的取代基, R^2 的烷基或环烷基可以具有取代基; 并且 R^3 的酰基可以具有取代基。

10. 由上述式(A)表示的含氟螺缩醛化合物的制备方法, 该方法包括氟化由酰氧基丙酮与季戊四醇反应而获得的螺缩醛化合物的步骤。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中由上述式(A)表示的含氟螺缩醛化合物是上述权利要求 2 至 8 中任意一项所述的化合物。

新型含氟螺缩醛化合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种双官能含氟螺缩醛化合物，该化合物可以用作含氟聚合物的原料单体，所述含氟聚合物具有例如耐化学性、耐气候性、疏水/疏油性、低的分子间作用、低折射率以及高透射率的特性。本发明同样提供了一种制备该化合物的方法。

背景技术

已知双官能酯化合物、酰卤、以及醇化合物可以用作制备缩合聚合物的单体组分。近期，人们将注意力集中在氟化合物特性上，例如耐化学性、耐气候性、疏水/疏油性、低的分子间作用、低折射率以及高透射率，因此，极大地促进了含氟聚合物的发展。

例如，在 W003/099907 A1 及其所引用的参考文献中表述了用于光学波导管的缩聚型含氟聚合物实例。同样，在 W003/037838 A1、JP-A-5-70522 (“JP-A”是指未审查的公开的日本专利申请)、以及其中所引用的参考文献中，描述了可以用于光学材料(例如光学纤维)的通过含氟 ω -烯基乙烯基醚的环化聚合而获得的聚合物。此外，众所周知，如美国专利 Nos. 3,978,030 和 4,399,264 所述的全氟间二氧杂环戊烯(perfluorodioxol)化合物的均聚物以及该全氟间二氧杂环戊烯化合物和四氟乙烯等的共聚物形成无定形聚合物，并且这些物质可以用于相同的用途。

另一方面，例如，在 W002/004397 中，描述了含氟双官能化合物及其制备方法。

然而，上述参考文献中均没有描述本发明的含氟螺缩醛化合物及其制备方法。

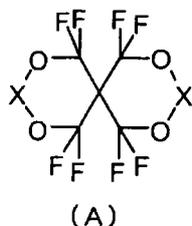
发明内容

本发明的发明人研究了常规聚合物的结构和性能，发现在聚合物主链

中引入环状结构和醚键可以赋予聚合物某些性能，例如为无定形以及高的玻璃化转变温度(T_g)。经过进一步的研究，本发明的发明人实现了在其环状结构部分中具有醚键(缩醛键)的螺环化合物的开发。

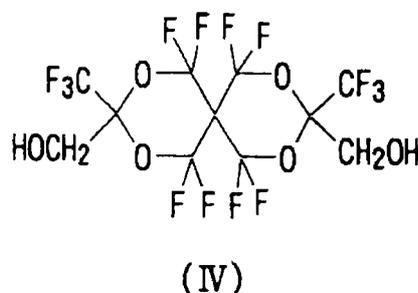
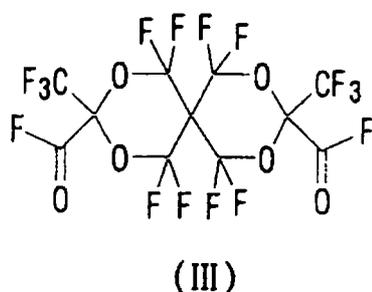
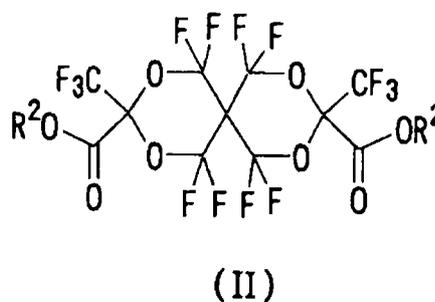
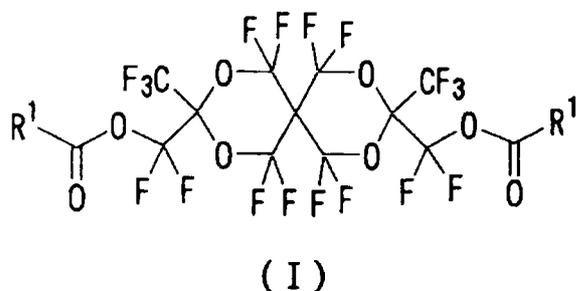
本发明提供了：

(1) 由以下式(A)表示的含氟螺缩醛化合物：



其中 X 表示 $>C(CF_3)(Y)$ 或 $>C=CF_2$ ，其中 Y 表示 $-CF_2OCOR^1$ 、 $-COOR^2$ 、 $-COF$ 或 $-CH_2OR^3$ ， R^1 表示含有至少一个氟原子的烷基或环烷基， R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基，并且 R^3 表示氢原子或酰基；其中 R^1 的烷基或环烷基可以具有除氟原子以外的取代基； R^2 的烷基或环烷基可以具有取代基；并且 R^3 的酰基可以具有取代基。

(2) 如(1)中所述的含氟螺缩醛化合物，其中由式(A)表示的化合物是由以下式(I)、(II)、(III)、以及(IV)中任意一个所表示的化合物：



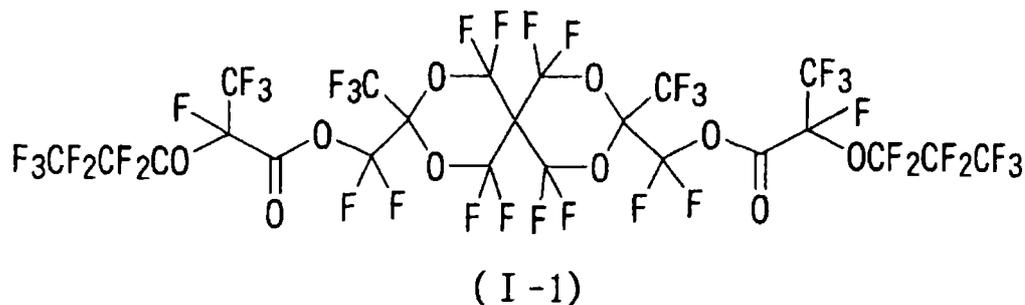
其中 R^1 表示具有至少一个氟原子的烷基或环烷基， R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基，其中 R^1 的烷基或环烷基可以具有除氟原

子以外的取代基，并且 R^2 的烷基或环烷基可以具有取代基。

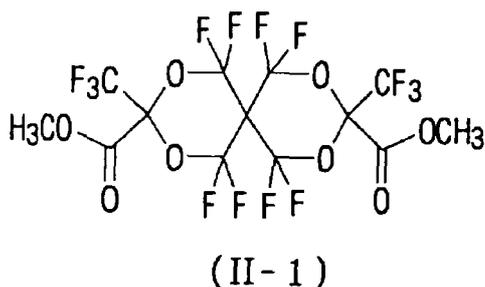
(3)如(1)或(2)中所述的含氟螺缩醛化合物，其中 R^1 表示全氟烷基。

(4)如(1)或(2)中所述的含氟螺缩醛化合物，其中，在式(A)中， R^3 表示氢原子或 $-COC(R^4)=CH_2$ ，其中 R^4 表示氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

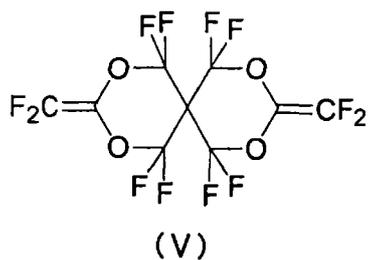
(5)由式(I-1)表示的全氟酯化合物。



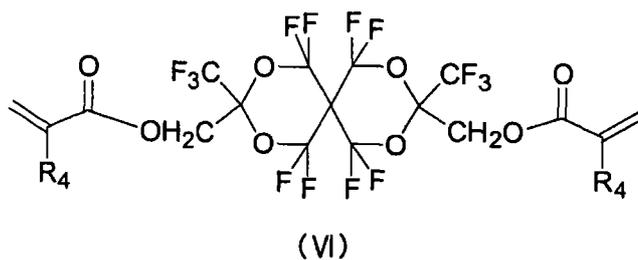
(6)由式(II-1)表示的甲基酯化合物。



(7)由式(V)表示的全氟二烯化合物。

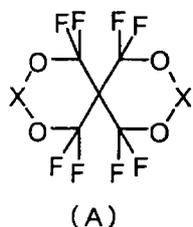


(8)由以下式(VI)表示的含氟二丙烯酸酯化合物：



其中 R^1 表示氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

(9) 一种制备由以下式 (A) 表示的含氟螺缩醛化合物的方法，该方法包括氟化由酰氧基丙酮 (acyloxyacetone) 或丙酮酸酯与季戊四醇反应而获得的螺缩醛化合物的步骤；



其中 X 表示 $>C(CF_3)(Y)$ 或 $>C=CF_2$ ，其中 Y 表示 $-CF_2OCOR^1$ 、 $-COOR^2$ 、 $-COF$ 、或 $-CH_2OR^3$ ， R^1 表示含有至少一个氟原子的烷基或环烷基， R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基，并且 R^3 表示氢原子或酰基；其中 R^1 的烷基或环烷基可以具有除氟原子以外的取代基； R^2 的烷基或环烷基可以具有取代基；并且 R^3 的酰基可以具有取代基。

(10) 一种制备由上述式 (A) 表示的含氟螺缩醛化合物的方法，该方法包括氟化由酰氧基丙酮与季戊四醇反应而获得的螺缩醛化合物的步骤。

(11) 如 (9) 和 (10) 中所述的方法，其中由上述式 (A) 表示的含氟螺缩醛化合物是以上 (2) 至 (8) 中任意一项中所述的化合物。

本发明提供了一种新型双官能含氟螺缩醛化合物，其可以由价格低廉的原料制备而不使用复杂过程，并且通过它的聚合可以形成具有优异性能的聚合物（例如耐化学性、耐气候性、疏水和疏油性、低的分子间作用、低折射率、高透射率的性能）。进一步地，本发明提供了一种制备上述双官能含氟螺缩醛化合物的方法。

从以下说明中，可以更充分地表现本发明的其它和进一步的特征及优点。

具体实施方式

下文中将详细解释本发明的化合物。

在本发明的式 (A) 中，X 表示 $>C(CF_3)(Y)$ 或 $>C=CF_2$ ，这里，Y 表示 $-CF_2OCOR^1$ 、 $-COOR^2$ 、 $-COF$ 、或 $-CH_2OR^3$ ，其中 R^1 表示含有至少一个氟原子的烷基或环烷基， R^2 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基，并且 R^3 表示氢原子或

酰基。

上述 R¹ 的烷基优选具有 1 至 20 个碳原子，更优选 2 至 10 个碳原子，并且可以为直链或支链的，并且进一步地，其可以具有取代基。

上述 R¹ 的环烷基优选具有 3 至 20 个碳原子，更优选 5 至 10 个碳原子，并且进一步地，其可以具有取代基。R¹ 优选为上述烷基。

上述烷基或环烷基上的取代基的实例除了一个或多个氟原子之外，还包括随后解释的关于 R² 的取代基。尤其是，上述烷基可以具有醚键，并且当环烷基上取代有烷基时，该烷基可以具有醚键。作为具有醚键的烷基，可以提及被烷氧基、链烯氧基、环烷氧基或芳氧基取代的烷基。

R¹ 优选为全氟烷基或全氟环烷基，更优选全氟烷基。具体实例包括全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟异丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟(1-甲基-2-氧戊基)、全氟(1,4-二甲基-2,5-二氧辛基)、全氟环己基、全氟庚基、全氟辛基、全氟癸基、全氟十一烷基、以及全氟十二烷基。本发明并不限于这些实例。

在式(A)中，R² 表示氢原子、碱金属、碱土金属、烷基或环烷基。R² 的烷基优选具有 1 至 20 个碳原子，并且更优选 1 至 10 个碳原子，并且可以为直链或支链，并且其可以具有取代基。R² 的环烷基优选具有 3 至 20 个碳原子，并且更优选 5 至 10 个碳原子，并且也可以具有取代基。R² 烷基和环烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、环戊基、己基、环己基、辛基、以及癸基。这些烷基和环烷基可以具有取代基。

R² 的烷基或环烷基可以具有的取代基的实例包括：卤原子(例如，氟原子、氯原子、溴原子、以及碘原子)、碳原子数为 20 或更低的烷基(例如，甲基和乙基)、碳原子数为 20 或更低的烯基(例如，乙烯基和烯丙基)、碳原子数为 20 或更低的环烷基(例如，环戊基、环己基)、碳原子数为 20 或更低的环烯基(例如，环己烯基)、碳原子数为 30 或更低的芳基(例如，苯基和萘基)、氰基、羧基、碳原子数为 20 或更低的烷氧羰基(例如，甲氧羰基)、碳原子数为 30 或更低的芳氧羰基(例如，苯氧羰基)、氨基甲酰基(例如，氨基甲酰基、N-苯氨羰基、以及 N,N-二甲基氨基甲酰基)、碳原子数为 20 或更低的烷基羰基(例如，乙酰基)，碳原子数为 30 或更低的芳基羰基(例如，苯甲酰基)、硝基、氨基(例如，氨基、二甲氨基、苯胺基)、碳原子数

为 20 或更低的酰氨基(例如, 乙酰氨基和乙氧羰基氨基)、亚磺酰氨基(例如, 甲基亚磺酰氨基)、亚氨基(imido group)(例如, 琥珀酰亚胺基和苯二甲酰亚氨基)、亚氨基(imino group)(例如, 亚苄基氨基)、羟基、碳原子数为 20 或更低的烷氧基(例如, 甲氧基)、碳原子数为 30 或更低的芳氧基(例如, 苯氧基)、碳原子数为 20 或更低的酰氧基(例如, 乙酰氧基)、碳原子数为 20 或更低的烷基磺酰氧基(例如, 甲基磺酰氧基)、碳原子数为 30 或更低的芳基磺酰氧基(例如, 苯基磺酰氧基)、磺基、氨磺酰基(例如, 氨磺酰基和 N-苯氨基磺酰基)、碳原子数为 20 或更低的烷硫基(例如, 甲硫基)、碳原子数为 30 或更低的芳硫基(例如, 苯硫基)、碳原子数为 20 或更低的烷基磺酰基(例如, 甲磺酰基)、碳原子数为 30 或更低的芳基磺酰基(例如, 苯磺酰基)、以及杂环基。取代基可以被进一步取代。当存在多个取代基时, 它们可以相同或不同。同样, 这些取代基可以彼此结合以形成环。此外, 取代基中的烷基可以在所需要的位置形成不饱和键。

在由 R^2 表示的烷基和环烷基中, 优选烷基, 更优选甲基和乙基, 并且尤其优选甲基。

由 R^2 表示的碱金属和碱土金属的实例包括锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、以及钡。优选钠和钾, 并且更优选钾。

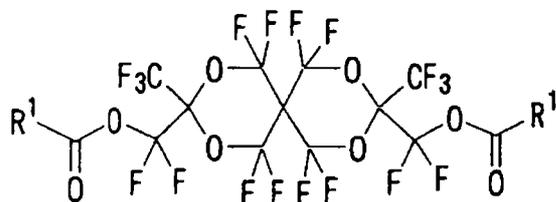
在式(A)中, R^3 表示氢原子或酰基。酰基优选为具有 1 至 20 个碳原子的酰基(例如, 甲酰基、乙酰基、丁酰基、硬脂酰基、苯甲酰基、环己酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、异巴豆酰基、以及油酰基(oleyl)), 并且酰基可以具有取代基。该取代基的实例包括有关上述 R^2 所说明的那些取代基。上述酰基优选为烯酰基(alkenoyl)(优选具有乙烯基末端的烯酰基)或羟基烷酰基, 更优选具有乙烯基末端的烯酰基, 仍然更优选可以具有取代基的丙烯酰基或甲基丙烯酰基, 最优选 $-CO(R^4)=CH_2$, 其中 R^4 表示氢原子、甲基、或三氟甲基。 R^4 优选为氢原子或甲基, 更优选为氢原子。

由式(A)表示的化合物优选是由上述式(I)、(II)、(III)、以及(IV)中任意一个所表示的化合物, 或者是由上述式(V)表示的化合物, 或者是由上述式(VI)表示的化合物。这些化合物中的基团与式(A)中所解释的相应基团相同, 并且它们的优选范围也与式(A)中所解释的相同。

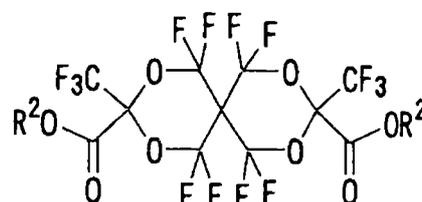
由式(I)表示的化合物优选为由上述式(I-1)表示的化合物, 并且由式

(II) 表示的化合物优选为由上述式(II-1)表示的化合物。

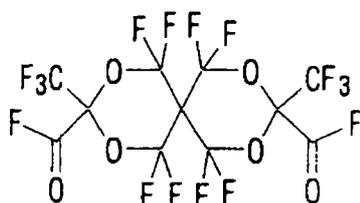
以下将显示由式(A)表示的化合物的具体实例，然而本发明并不仅限于这些化合物。



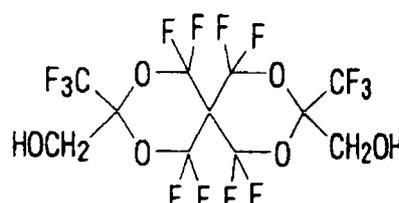
(I)



(II)



(III)



(IV)

- (I-1) $R^1 = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 (I-2) $R^1 = \text{全氟甲基}$
 (I-3) $R^1 = \text{全氟乙基}$
 (I-4) $R^1 = \text{全氟丙基}$
 (I-5) $R^1 = \text{全氟异丙基}$
 (I-6) $R^1 = \text{全氟丁基}$
 (I-7) $R^1 = \text{全氟戊基}$
 (I-8) $R^1 = \text{全氟己基}$
 (I-9) $R^1 = \text{全氟(1-甲基-2-氧丁基)}$
 (I-10) $R^1 = \text{全氟(1,4-二甲基-2,5-二氧辛基)}$
 (I-11) $R^1 = \text{全氟环己基}$
 (I-12) $R^1 = \text{全氟庚基}$
 (I-13) $R^1 = \text{全氟辛基}$
 (I-14) $R^1 = \text{全氟癸基}$
 (I-15) $R^1 = \text{全氟十一烷基}$
 (I-16) $R^1 = \text{全氟十二烷基}$

(I-17) R^1 =全氟(1-甲基-2-氧己基)

(I-18) R^1 =全氟环戊基

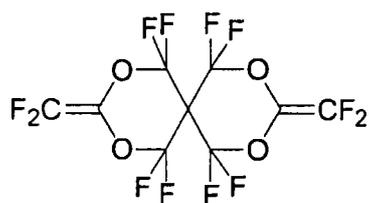
(II-1) R^2 = CH_3

(II-2) R^2 =K

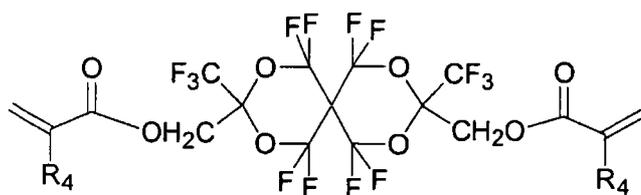
(II-3) R^2 = C_2H_5

(II-4) R^2 =环己基

(II-5) R^2 =Na



(V)



(VI)

(VI-1) R^4 =H

(VI-2) R^4 =F

(VI-3) R^4 = CH_3

(VI-4) R^4 = CF_3

以下将说明由本发明式(A)表示的含氟螺缩醛化合物的制备方法。

由上述式(A)表示的含氟螺缩醛化合物可以通过多个步骤来制备,所述步骤包括氟化由酰氧基丙酮或丙酮酸酯与季戊四醇反应而获得的螺缩醛化合物的步骤。

例如,如以下方案(I)所示,可以使用羟丙酮1或丙酮酸酯4作为起始材料来制备由式(A)表示的含氟螺缩醛化合物。

在以下方案(I)中,本发明的制备方法至少包括氟化由酰氧基丙酮2或丙酮酸酯4与季戊四醇反应而获得的螺缩醛3或5,从而获得含氟化合物(I)或6的步骤。在这些步骤中,本发明的制备方法优选包括多个步骤,所述步骤包括氟化由酰氧基丙酮与季戊四醇反应而获得的螺缩醛化合物的步

骤。

以下将说明在以下方案中所描述化合物的取代基。

在以下反应方案中， R^{11} 表示烷基或环烷基，其可以具有氟原子或 R^2 中所说明的取代基。 R^{12} 表示烷基或环烷基，其可以具有氟原子或 R^2 中所说明的取代基。 R^{12} 优选为烷基。 Rf^{12} 表示通过用一个或多个氟原子取代 R^{12} 中的至少一个氢原子而获得的烷基或环烷基。 X^1 是卤原子。

R^1 和 R^2 具有如式 (A) 中所定义的不同含义， R^1 具有如式 (VI) 中所定义的不同含义，并且其优选范围同样与这些基团描述的不同。

以下将进一步说明上述基团。

R^{11} 的烷基优选为具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基，优选具有 2 至 10 个碳原子，并且 R^{11} 的环烷基优选为具有 3 至 20 个碳原子的环烷基，优选具有 5 至 10 个碳原子的环烷基。这些基团(取代基)可以具有上述取代基。 R^{11} 的烷基可以在其烷基链中含有醚键，并且这种烷基同样是优选的。作为上述烷基可以具有的取代基，优选卤原子，例如氟、氯、溴以及碘原子。在由 R^{11} 表示的环烷基中，环烷基上的取代基优选为被卤原子取代的取代烷基，或者为在其烷基链中可以具有醚键的烷基。 R^{11} 优选烷基而不是环烷基。

R^{11} 可以为不含有氟原子的烷基或环烷基，例如甲基、乙基、丙基、环戊基或环己基。然而， R^{11} 优选为含有氟原子的烷基或环烷基，并且更优选为能使化合物 3 中氟原子含量为 30 质量%或更高的含氟原子的烷基或含氟原子的环烷基。这种烷基和环烷基的实例包括全氟乙基、全氟丙基、全氟异丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟(1-甲基-2-氧戊基)、全氟(1,4-二甲基-2,5-二氧辛基)、全氟环己基、全氟庚基、全氟辛基、全氟癸基、全氟十一烷基、全氟十二烷基、2H-四氢乙基、4H-八氟丁基、6H-十二氟己基、以及 8H-十六氟辛基。

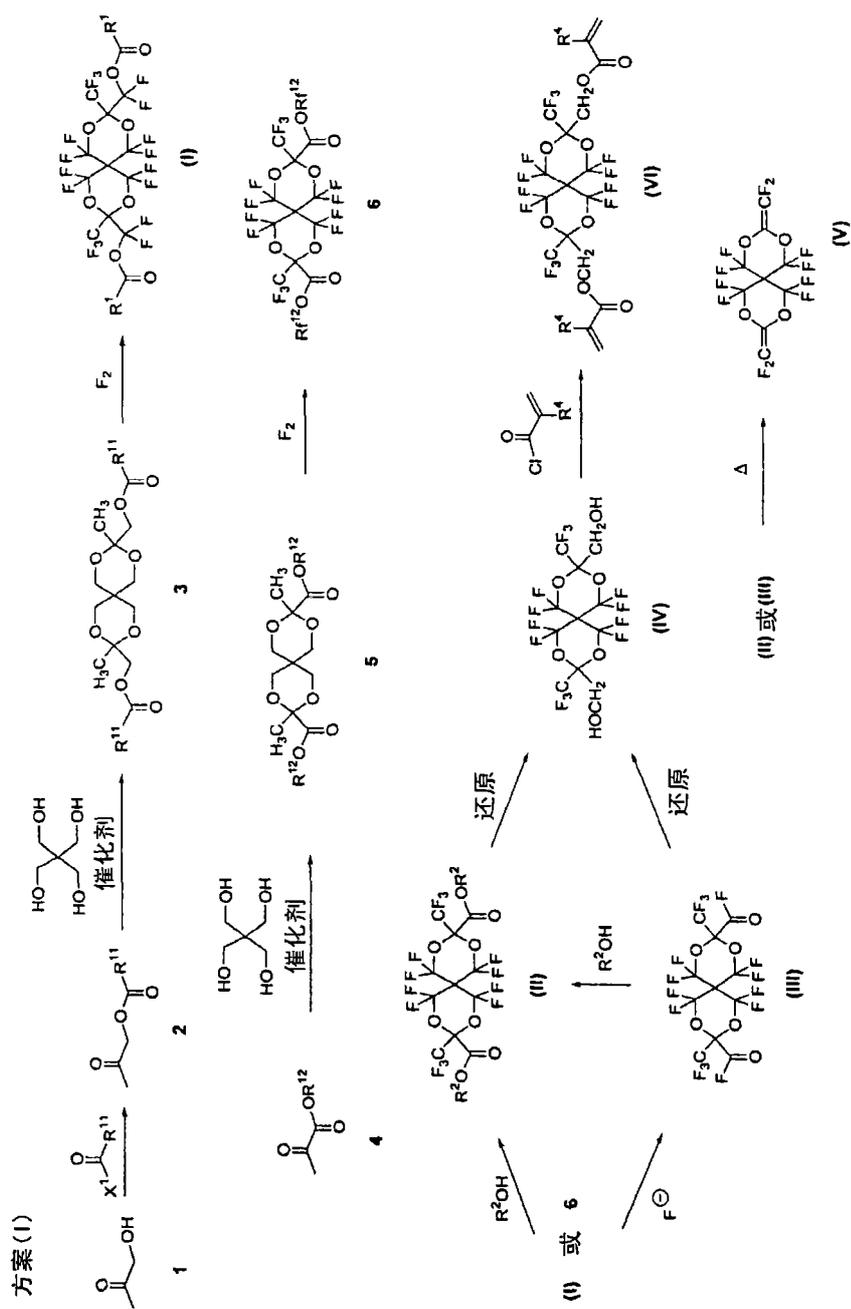
X^1 表示卤原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、以及碘原子，并且优选氟原子或氯原子。

R^{12} 优选是如 R^{11} 中所说明的烷基或环烷基，并且同样优选是如 R^{11} 中所描述的烷基和环烷基。

R^{12} 优选为烷基，更优选为具有氟原子的烷基，尤其优选为含有氟原子

以使化合物 5 中氟含量为 30 质量%或更高的烷基。这种烷基的实例包括 1H, 1H- 五氟丙基、1H, 1H- 七氟丁基、1H, 1H, 2H, 2H- 九氟己基、1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H- 九氟己基、1H, 1H, 2H, 2H- 十三氟辛基、1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H- 十三氟壬基、1H, 1H, 2H, 2H- 十七氟癸基、2, 5- 二甲基-3, 6- 二氧-1H, 1H- 十七氟壬基、5- 甲基-1H, 1H, 2H, 2H- 十一氟己基、7- 甲基-1H, 1H, 2H, 2H- 十五氟辛基、1H, 1H, 3H- 四氟丙基、1H, 1H, 5H- 八氟戊基、1H, 1H, 7H- 十二氟己基、1H, 1H, 9H- 十六氟壬基、2H- 六氟-2- 丙基、以及 1H, 1H, 3H- 六氟丁基。

Rf¹² 优选为通过用氟原子取代 R¹² 中全部氢原子而获得的全氟烷基。



以下将参照上述方案(I)进一步说明该制备方法。

优选以上述化合物 2 表示酰氧基丙酮, 并且其可以通过例如羟丙酮 1 和羧酸卤化物之间的反应来获得。另一方面, 优选以上述化合物 4 来表示丙酮酸酯, 并且其可以商购得到或者其可以容易地通过酯化丙酮酸来合成。

在本发明中, 由上述式(A)表示的含氟螺缩醛化合物可以由多个步骤来制备, 所述步骤包括使酰氧基丙酮(化合物 2)或丙酮酸酯(化合物 4)与季戊四醇反应的步骤, 更具体地说, 使这些化合物进行脱水缩合, 从而合成螺缩醛化合物(化合物 3 或 5), 然后氟化由此获得的螺缩醛化合物(化合物 3 或 5)。

这里, 由式(I)表示的化合物可以通过从上述反应方案中的化合物 2 获得化合物 3(在上述反应方案中, 化合物 2 由化合物 1 合成)并且对化合物 3 进行氟化来合成。

由式(II)表示的化合物可以通过使由此获得的式(I)表示的化合物与 R^2OH 反应, 或者通过使化合物 6(化合物 6 可以通过从化合物 4 获得化合物 5 并且氟化化合物 5 来获得)与 R^2OH 反应来合成。进一步地, 由式(II)表示的化合物同样可以通过使式(I)表示的化合物或化合物 6 与 F^- 离子反应, 并且使由此得到的由式(III)表示的化合物与 R^2OH 反应来获得。在获得其中 R^2 为氢原子、碱金属或碱土金属的式(II)表示的化合物的情形中, 这种式(II)表示的化合物也可以通过水解其中 R^2 为烷基或环烷基的式(II)表示的化合物或通过水解式(III)表示的化合物来合成。

如上所述, 由式(III)表示的化合物可以通过使式(I)表示的化合物或化合物 6 与 F^- 离子反应来合成。尽管在上述反应方案中没有显示, 但是通过热分解式(I)表示的化合物或化合物 6 来合成式(III)表示的化合物同样也是本发明的一个优选具体实施方案。

由式(IV)表示的化合物可以通过还原由此获得的式(II)或式(III)表示的化合物来合成。

由式(V)表示的化合物可以通过热分解由此获得的式(II)或式(III)表示的化合物来合成。

由其中 X 为 $>C(CF_3)(Y)$, Y 为 CH_2OR^3 , 并且 R^3 为酰基的式(A)表示的化合物可以通过酰化式(IV)表示的化合物来合成。酰化剂可以选自具有相应

酰基部分的酰卤或有机酸酐，并且同样优选使用有机酸。在上述反应方案中，在这些化合物中，式(VI)表示的化合物称为典型化合物。也就是说，如随后将说明的那样，式(VI)表示化合物的酰化剂尤其优选为由 $\text{Cl-COC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ 表示的丙烯酸衍生物。

以下将详细说明上述方案(I)中的每一步骤。

通过羟丙酮 1 和羧酸卤化物之间的反应转化为酰氧基丙酮(化合物 2)的过程可以在例如 "Dai-4-Han, Jikken Kagaku Koza 22, Yuki-Gosei IV, - San/Amino san/Peptide - (4th edition, Courses in Experimental Chemistry 22, Organic Synthesis IV, - Acids/Amino acids/Peptides -)", The Chemical Society of Japan, Maruzen, pp 50-51 中所描述的通常条件下进行。

从化合物 2 或 4 以及季戊四醇获得螺缩醛 3 或 5 的合成可以根据例如 J.Org.Chem., 26, 2515 (1961), Tetrahedron, 60, 4789 (2004), 以及 Chem Ber, 61, 790 (1928)中所描述的方法来进行。

具体地，化合物 2 或 4 以及季戊四醇经历脱水缩合反应。至于该脱水反应，可以使用任何方法，只要其能除去或分离反应条件下产生的水。然而，优选使用在酸催化剂存在下通过共沸蒸馏而除去水的方法，或者使用在脱水剂存在下进行反应的方法。

此时，相对于化合物 2 或 4 的量，所使用季戊四醇的量优选为 0.1 至 5 当量，更优选 0.2 至 1 当量，并且尤其优选 0.3 至 0.6 当量。

酸催化剂的实例包括氯化氢、溴化氢、硫酸、磷酸、氯化铵、磺酸化合物(例如，甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸(一水合物))、羧酸化合物(例如，乙酸、丙酸、丁酸、己二酸、以及苯甲酸)、各种路易斯酸(例如，三氟化硼乙醚、氯化铝、以及锆氧化物)、以及各种固体酸催化剂(例如，Nafion®(商品名)、Amberhte®(商品名，酸型)、以及 Montmorillonite K10(商品名))。这些化合物可以组合使用。在这些化合物之中，优选对甲苯磺酸一水合物。相对于化合物 2 或 4 的量，上述酸催化剂的使用量优选为 0.001 至 2 当量，并且更优选为 0.01 至 0.5 当量。

当通过共沸蒸馏除去水时，优选使用 Dean-Stark 分水器(trap)。同时，当通过脱水剂除去水时，脱水剂实例包括硫酸镁、硫酸钠、沸石、以及分子筛。优选脱水剂的使用量大于足以能保留反应中所生成水的脱水剂量。

脱水剂可以用在反应体系中，或者用在反应体系之外，例如，将脱水剂保持在回流管中。

反应可以不在溶剂中或在溶剂中进行。可以使用的溶剂的实例包括苯、甲苯、二甲苯、石油醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲亚砜(DMSO)、环丁砜、四氯化碳、氯仿、己烷、庚烷、以及环己烷，以及这些溶剂的混合物。在这些溶剂中，更优选甲苯。溶剂的质量优选为化合物 2 或 4 质量的 1 至 100 倍并且更优选为 2 至 50 倍。反应温度优选为 0 至 200°C 并且更优选为 50 至 120°C。反应时间取决于所使用酸的种类和量、溶剂种类、以及反应温度。通过控制这些因素，反应通常在 12 小时并且优选 6 小时内进行。

作为将化合物 3 转变为式(I)表示的化合物或将化合物 5 转变为化合物 6 的氟化反应，已知可以使用利用三氟化钴的方法、电解氟化法，使用氟气以直接在液相中进行氟化的方法(以下称为“液相直接氟化法”)等。这些方法都可以用于本发明。在根据使用三氟化钴的方法或电解氟化法的氟化反应中，存在有关主链异构化反应和分割或再化合反应上升的问题，因此难以获得高纯度的所需化合物。因此在本发明中更优选使用液相直接氟化法。

可以用例如美国专利 No.5,093,432 和 WO00/56694 中所描述的方法来根据液相直接氟化法的氟化反应。

可以通过使 R^2OH (R^2 表示烷基或环烷基)表示的醇与式(I)表示的化合物或化合物 6 反应，来进行从式(I)表示的化合物或化合物 6 向式(II)表示的化合物的转化，尤其是向 R^2 为烷基或环烷基的式(II)表示的化合物的转化。反应温度优选为 -20 至 100°C 并且更优选为 0 至 50°C。在该反应中，可以使用溶剂，或者该反应可以在无溶剂条件下进行。同时，该反应也可以在碱的存在下，或在没有碱的存在下进行。

可以使用的溶剂的实例包括二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二乙醚、四氢呋喃、丙酮、乙酸乙酯、己烷、甲苯、二甲苯、乙腈、用于上述液相氟化反应的溶剂{例如，全氟烷烃化合物(商品名：FC-72，由 Sumitomo 3M Ltd. 制造)、全氟醚化合物(商品名：FC-75、FC-77，由 Sumitomo 3M Ltd. 制造)、全氟聚醚化合物(商标：Krytox，由 DuPont 制造；商标：Fomblin，由 AUSIMONT 制造；商标：Galden，由 AUSIMONT 制造；商品名：Demnam，

由 Daikin Industries, Ltd.制造)、氯氟烃化合物(例如, CFC-11 以及 CFC-113)、氯氟聚醚化合物、全氟三烷基胺化合物、以及惰性流体(商标: Fluorinert, 由 Sumitomo 3M Ltd.制造)}、以及这些溶剂的混合物。溶剂质量优选为式(I)表示的化合物或化合物 6 质量的 1 至 100 倍, 并且更优选为 2 至 50 倍。

可以使用的碱的实例包括有机碱, 例如吡啶、三乙胺、和 N,N-二异丙基乙胺, 以及无机碱, 例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、和碳酸氢钾。同时, 可以使用碱金属氟化物, 例如氟化钠、氟化钾、或氟化铯作为氟化氢捕集剂。

相对于式(I)表示的化合物或化合物 6 的量, 用于本发明的碱的量优选为 0.5 至 10 当量并且更优选为 1 至 3 当量。

尽管对于 R^2OH 的量没有特别的限制, 但是为了使反应完全, 对于式(I)表示的化合物或化合物 6 的量, R^2OH 的量优选为 4 当量或更高并且更优选为 4 至 20 当量。

R^2 为氢原子、碱金属、或碱土金属的式(II)表示的化合物可以容易地通过(碱)水解式(I)表示的化合物、化合物 6、以及 R^2 为烷基或环烷基的式(II)表示的化合物中的任意一种来获得。

可以通过热分解将式(I)表示的化合物或化合物 6 转变为式(III)表示的化合物。该热分解优选在碱金属氟化物, 例如氟化钠、氟化钾或氟化铯的存在下进行。对于式(I)表示的化合物或化合物 6 的量, 所使用碱金属氟化物的量优选为 0.01 至 5 当量并且更优选为 0.1 至 1 当量。反应温度优选为 50 至 300°C 并且更优选为 100 至 250°C。该反应可以在气相中进行也可以在液相中进行。在液相反应的情形中, 可以使用任何溶剂而没有特别的限制, 只要其与式(I)表示的化合物或化合物 6 以及产物相容。例如, 可以使用如上所述的全氟聚醚化合物或氯氟聚醚化合物。然而, 考虑到需要从产物中分离溶剂, 优选在没有溶剂的存在下进行反应。

可以在将式(I)表示的化合物转化为式(II)表示的化合物的相同条件下将式(III)表示的化合物转化为式(II)表示的化合物。

可以通过还原反应将式(II)或(III)表示的化合物转化为式(IV)表示的化合物。对于该还原反应, 可以使用例如在 "Dai-4-Han, Jikken Kagaku Koza 26, Yuki- Gosei VIII, - Husei-Gosei/Kangen/To/Hyosiki-Kagobutu - (4th edition,

Courses in Experimental Chemistry 26, Organic Synthesis VIII, - Asymmetric synthesis/Reduction/Saccharide/Labeled compound -)", The Chemical Society of Japan, Maruzen, pp.159-266 中所描述的任意各种还原方法。还原方法的优选实例包括使用金属氢络合物, 例如硼氢化钠、氢化铝锂、以及双(2-甲氧基乙氧基)氢化铝钠(商品名: Red-Al, Vitride)的方法(参见, 例如, 如 J.Am.Chem.Soc., 116, 4135 (1994), J.Org.Chem.,26, 2943 (1961), J.Org Chem., 41, 1470 (1976), 以及 J.Am.Chem.Soc., 115, 8954 (1993)的参考文献), 以及通过使用氢/过渡金属催化剂的催化还原的方法(参见, 例如, 美国专利 No.2,666,797)。

式(V)表示的化合物可以通过热分解式(II)表示的化合物(其中 R^2 优选为碱金属或碱土金属, 更优选为钠或钾)或式(III)表示的化合物来获得。对于热分解的条件, 可以参照例如 Organic Chemistry, 4, Vol.10b, Part 1, p.703, J. Fluorine. Chem, 94,65 (1999), J. Fluorine. Chem., 123,43 (2003), J. Org. Chem., 34,1841 (1969), J. Org. Chem., 51, 326 (1986)等的方法。

式(IV)表示的化合物可以通过用丙烯酸衍生物对其进行酯化而转化为式(VI)表示的化合物。丙烯酸衍生物可以选自 $CH_2=CH(R^4)CO_2H$ 表示的羧酸、 $CH_2=CH(R^4)COX^1$ 表示的酰卤(其中 X^1 是卤原子, 例如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子, 优选氯原子, 并且 R^4 与式(VI)中的定义相同)、或者 $[(CH_2=CH(R^4)CO)_2]O$ (R^4 与式(VI)中的定义相同)表示的酸酐。与式(IV)表示的化合物的酯化可以在例如"Dai-4-Han, Jikken Kagaku Koza 22, Yuki-Gosei IV, San/Amino-san/Peptide (4th Edition, Courses in Experimental Chemistry 22, Organic Synthesis IV, - Acids/Amino acids/Peptides)", pp 43-53 (由 The Chemical Society of Japan, Maruzen Co., Ltd.编辑)中所描述的一般条件下进行。

聚酯可以通过式(II)表示的双官能酯或式(III)表示的酰基氟与多官能醇或酚(例如, 根据本发明式(IV)表示的双官能醇、乙二醇、1,3-丙二醇、双酚、对苯二酚)的缩合-聚合来制备。可以根据例如 "Dai-4-Han, Jikken Kagaku Koza 28, Kobunshi Gosei (4th Edition, Courses in Experimental Chemistry 28, Polymer Synthesis)", The Chemical Society of Japan, Maruzen, pp.217-231 中所描述的方法来进行聚酯的制备。

同时, 根据本发明的式(II)表示的双官能酯或式(III)表示的酰基氟可以与多官能胺或苯胺(例如, 乙二胺、1,3-二氨基丙烷、双(4-氨基苯基)醚、以及4,4'-二氨基二苯甲烷)进行缩合-聚合, 从而制备聚酰胺。可以根据例如"Dai-4-Han, Jikken Kagaku Koza 28, Kobunshi Gosei (4th Edition, Courses in Experimental Chemistry 28, Polymer Synthesis)", The Chemical Society of Japan, Maruzen, pp.260-277 中所描述的方法来进行聚酰胺的制备。

进一步地, 根据本发明的式(IV)表示的双官能醇可以与多官能团亲电子试剂(例如, 1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-二氟二苯甲酮、以及双(4-氯苯基)砜)发生缩合-聚合, 从而制备聚醚。可以根据例如"Dai-4-Han, Jikken Kagaku Koza 28, Kobunshi Gosei (4th Edition, Courses in Experimental Chemistry 28, Polymer Synthesis)", The Chemical Society of Japan, Maruzen, p.185 中所描述的芳香族亲核取代聚合的条件来进行聚醚的制备。

用这种方法获得的聚酯、聚酰胺、聚醚等具有高的氟含量, 并且对含氟聚合物而言它们具有特殊的特性, 例如高透射率、低折射率、以及疏水/疏油性。

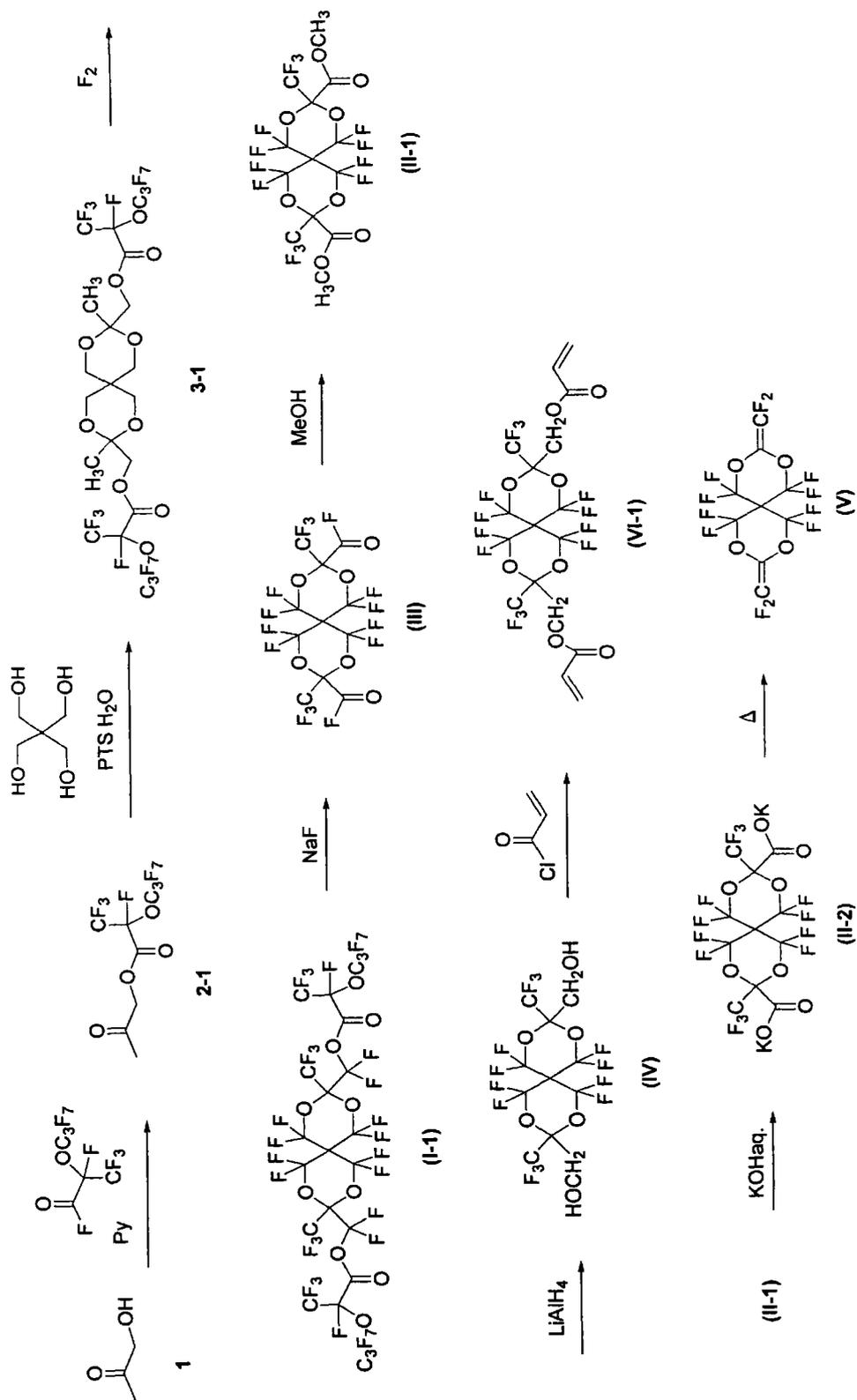
根据以下实施例将更详细地描述本发明, 然而本发明并不仅限于此。

实施例

实施例 1

以下将说明制备式(A)表示化合物的具体实施例。

根据以下方案, 制备式(I-1)、(II-1)、(III)、(IV)或(V)表示的化合物, 以及式(II-2)或(VI-1)表示的化合物。



化合物 2-1 的制备

在室温(25℃)下,将十一氟(2-甲基-3-氧己酸)氟化物(10g)滴加到含有羟丙酮(7.4g)和吡啶(8.1ml)的乙酸乙酯溶液(100ml)中。在室温下搅拌该混合物 2 小时之后,将该反应溶液倒入稀盐酸水溶液中。在分馏该反应溶液之后,先用水然后再用饱和盐水洗涤有机相并且用硫酸镁干燥。用柱色谱法(展开剂:乙酸乙酯/己烷)纯化浓缩的残余物,从而获得化合物 2-1(10.2g,产率 88%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 2.22 (s, 3H), 4.85 (d, $J=16.2\text{Hz}$, 1H), 4.96 (d, $J=16.2\text{Hz}$, 1H)

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ -80.3 (1F), -81.8 (3F), -82.5 (3F), -86.7 (1F), -130.2 (2F), -132.8 (1F)

化合物 3-1 的制备

将化合物 2-1(9.9g)、季戊四醇(1.74g)、对甲苯磺酸一水合物(0.25g)、以及甲苯(50ml)脱水回流 4 小时。用碳酸氢钠水溶液、水、以及饱和盐水洗涤该反应溶液,然后用硫酸钠干燥。用柱色谱法纯化浓缩的残余物(展开剂:乙酸乙酯/己烷),从而获得化合物 3-1(5.9g,产率 53%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 1.41 (s, 3H), 3.64 至 3.85 (m, 4H), 4.31 (d, $J=11.1\text{Hz}$, 1H), 4.48 (d, $J=11.1\text{Hz}$, 1H)

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ -80.2 (1F), -81.7 (3F), -82.5 (3F), -86.8 (1F), -130.1 (2F), -132.3 (1F)

式(I-1)表示的化合物的制备

在 300ml Teflon(商标)容器(该容器配备有原料供应口、氟供应口、氦气供应口、以及通过用干冰冷却的回流塔与氟捕集器相连的排放口)中装入 180ml FC-72,并且在 20℃的内部温度下以 50ml/min 的流速吹入氦气 30 分钟。随后,以 100ml/min 的流速吹入 20% F_2/N_2 气体 30 分钟。保持氟的流速不变,分别以 6.2ml/h 的流速将化合物 3-1(4.25g)的 FC-72 溶液(13.5ml)以及六氟苯(1g)的 FC-72 溶液(5ml)加入该混合物中。进一步地,以 100ml/min 的流速吹入 20% F_2/N_2 气体 30 分钟,并且以 200ml/min 的流速吹入氦气 30

分钟。常压下浓缩 FC-72, 然后进一步减压浓缩, 从而获得几乎为单一产物的式(I-1)表示的化合物(5.1g, 粗产率 88%)(油状物质)。

^{19}F NMR (CDCl_3) δ -60.6 至 64.4 (m, 8F), -76.7 (s, 6F), -79.8 至 -80.0 (m, 1 F), -80.3 至 -80.6 (m, 1F), 82.0 (m, 6F), 82.1 (s, 6F), -83.4 至 -83.8 (m, 4F), -86.7 (bs, 1F), -86.9 (bs,1F), -130.2 (s, 4F), -132.0 (s, 1F), -132.1 (s, 1F)

式(III)和(II-1)表示的化合物的制备

在 100 至 120 $^{\circ}\text{C}$ 下将上述获得的式(I-1)表示的化合物(5.1g)和氟化钠(0.06g)搅拌 24 小时。此时, 用装备有水冷型冷凝器的反应器回流低沸点产物。通过减压蒸馏获得式(III)表示的化合物(0.5g, 产率: 22%)。

同样, 向蒸馏残余物中加入甲醇(20ml)并且在室温下搅拌该混合物 3 小时。将反应溶液倒入乙酸乙酯/碳酸氢钠溶液中。先用水然后再用饱和盐水洗涤有机相并且用硫酸镁干燥。用柱色谱法(展开剂乙酸乙酯/己烷)纯化浓缩的残余物, 从而获得式(II-1)表示的化合物(1.2g, 产率: 51%)。

式(III): ^{19}F NMR(CDCl_3) δ 30.2 至 30.3 (m, 2F), -62.8 至-64.2 (m, 4F), -70.6 至-71.8 (m, 4F), -80.9 至-81.0 (m, 6F), 熔点: 26 至 28 $^{\circ}\text{C}$, 沸点: 135 $^{\circ}\text{C}$

式(II-1): ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.99 (s, 3H)

^{19}F NMR(CDCl_3) δ -62.5 至 -63.8 (m, 4F), -69.9 至 -71.3 (m, 4F), -81.2 (s, 3F), -81.4 (s, 3F), 熔点: 48 至 55 $^{\circ}\text{C}$

式(IV)表示的化合物的制备

5 $^{\circ}\text{C}$ 下将氢化铝锂(0.038g)加入到式(II-1)表示的化合物(0.28g)的二乙醚(10ml)溶液中。在室温下搅拌该混合物 4 小时。然后, 向反应溶液中逐渐加入稀盐酸水溶液。用乙酸乙酯萃取所得溶液, 并且先用水再用饱和盐水洗涤有机相, 然后用硫酸镁干燥。用柱色谱法纯化浓缩的残余物(展开剂: 乙酸乙酯/己烷), 从而获得式(IV)表示的化合物(0.2g, 产率: 80%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ 2.20 (bs, 1H), 4.21 (bs, 2H),

^{19}F NMR (CDCl_3) δ -56.2 to -58.6 (m, 4F), -66.0 to -67.3 (m, 4F), 80.9 至 81.0 (m, 6F),

熔点: 106 至 108°C

化合物(VI-I)的制备

向式(IV)表示的化合物(3.7g)溶于 1-甲基-2-吡咯烷酮所形成的溶液(30ml)中加入碳酸钾(4.8g), 进一步地, 逐渐滴加氯丙烯酸(2.4ml)。在室温下搅拌该反应溶液 3 小时, 然后将该反应溶液倒入乙酸乙酯(150ml)/稀盐酸(150ml)中。用碳酸氢钠水溶液、水、以及饱和盐水洗涤有机层, 并且用硫酸镁干燥。用柱色谱法(展开剂: 乙酸乙酯/己烷=1/5)纯化浓缩的残余物, 从而产生化合物(VI-I)(3.5g, 产率: 78%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 4.75 (s, 4H), 5.98 (dd, $J=10.5\text{Hz}$, 1.2Hz, 2H), 6.16 (dd, $J=17.1\text{Hz}$, 10.5Hz, 2H), 6.51 (dd, $J=17.1\text{Hz}$, 1.2Hz, 2H)

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ -57.0 至 -58.3 (m, 4F), -66.1 to -67.0 (m, 4F), -81.2 (s, 3F), -81.3 (s, 3F)

熔点: 34 至 35°C

式(V)表示的化合物的制备

在室温下, 向式(II-1)表示的化合物溶于甲醇(200ml)/水(40ml)所获得的溶液中滴加 10ml 8N 氢氧化钾水溶液。在室温下搅拌该反应溶液 2 小时, 并且减压蒸馏出溶剂。向浓缩的残余物中加入 30ml 水, 并且进一步地, 滴加浓盐酸水溶液直到 pH 试纸显示酸性。通过过滤回收沉淀的白色晶体, 然后将其分散于水(30ml)中, 并且滴加 1N 氢氧化钾水溶液以将 pH 调节至 8。减压浓缩反应溶液, 并且用真空泵在 100°C 下充分干燥残余物, 从而获得化合物(II-2)(16.5g, 产率: 93%)。在 280°C 下减压(4mmHg)热分解由此获得的化合物(II-2), 并且在 -78°C 下用捕集器收集挥发性组分。减压蒸馏由此获得的液体, 从而获得式(V)表示的化合物(0.98g, 产率: 74%)。

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ -70.7 (s, 8F), -111.2 (s, 4F); b.p.55 °C (20 mmHg)

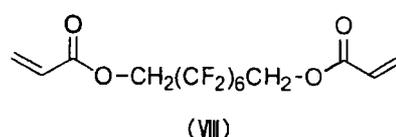
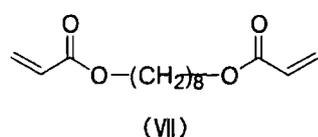
参考实施例 1

将化合物(VI-1)(2g)以及 Irgacure 907(商品名, 由 Ciba-Geigy AG 制造的光聚合引发剂)(0.1g)溶于甲基乙基酮中, 从而制备 30 质量%的溶液, 并且

用孔径为 0.25 μm 的聚四氟乙烯过滤器过滤该溶液。用绕线棒涂布器将由此制备的可固化树脂组合物施加在 PET 基片上。将该溶液干燥(室温下 30 分钟以及 120 $^{\circ}\text{C}$ 下 2 分钟), 然后氮保护气氛中用紫外灯照射该形成的涂层(500mJ, 两次), 并且进一步在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 分钟, 从而产生透明的固化树脂涂布薄膜。

进一步地, 除了用等摩尔量的化合物(VII)或化合物(VIII)代替化合物(VI-1)之外, 用与上述相同的方法形成固化树脂涂布薄膜。

由此制备的化合物(VI-1)、(VII)、以及(VIII)的固化树脂涂布薄膜由无定形聚合物组成。



评价这些薄膜的铅笔硬度、折射率、粘着性、以及接触角, 以下表 1 显示了结果。

根据以下方法来进行评价。

铅笔硬度: 根据 JIS K5400 进行测量

折射率: 用阿贝折射计(由 ATAGO CO., LTD.制造)测量。

粘着性: 根据 JIS K5400 进行剥离试验。(O 没有剥落, Δ 剥落小于 5%, \times 剥落 5%或更高)

接触角: 用接触角测量仪(由 Kyowa Interface Science Co., Ltd.制造)测量与纯水的接触角。

耐化学性: 在薄膜表面滴上 0.5ml 量的 5%氢氧化钠水溶液。在将该薄膜放置 12 小时之后, 擦拭薄膜表面。观察此后薄膜表面的外观。(O 无变化, Δ 观察到轻微改变, \times 观察到显著变化)

表 1

双官能丙烯酸酯固化涂布薄膜的性能评价

化合物号	铅笔硬度	折射率	粘着性	接触角	耐化学性
(VI-1)	H	1.419	O	110 $^{\circ}$	O
(VII)	H	1.495	O	65 $^{\circ}$	Δ
(VIII)	H	1.421	Δ	110 $^{\circ}$	O

从以上表 1 可知,使用化合物(VII)的聚合物(其是比较实施例)显示出高折射率、不良的疏水性(由极小的接触角表示)、以及不充分的耐化学性。使用化合物(VIII)的聚合物(其也是比较实施例)显示出不充分的粘着性。相反,使用本发明化合物(VI-1)的聚合物在铅笔硬度、折射率、粘着性、接触角、以及耐化学性方面全都是优异的。

参考实施例 2

通过氮气鼓泡使 0.5g 式(V)表示的化合物与 6ml 全氟过氧化苯甲酰的混合物充分脱氧,并且在 30°C 密闭状态下使其保持原样放置 3 天。通过过滤回收产物固体,用丙酮洗涤然后干燥,从而获得白色聚合物(0.2g, m.p.300°C 或更高)。当用 FALEX 磨损试验机(由 Falex Corporation 制造)测量针磨损量时(条件: 80°C, 250lb, 1 小时),观察到使用含有 1 质量%该白色聚合物的酯油与不加入上述聚合物的情形相比,磨损量显著降低。

工业实用性

本发明的化合物中的每一个都能用作含氟聚合物的原料单体,或者用作这种单体的前驱体,其中所述含氟聚合物具有例如耐化学性、耐气候性、疏水/疏油性、低的分子间作用趋势、低折射率、以及高透射率的特性。

进一步地,根据本发明的制备方法,可以以高产率制备各自具有螺缩醛结构的含氟化合物。

此外,根据本发明的制备方法,可以由价格较低廉的原料轻易地制备上述具有螺缩醛结构的含氟化合物而无需使用复杂的工序。

式(A)表示的含氟螺缩醛化合物的聚合物具有优异的耐化学性、耐气候性、以及光学性质,并且可以用于各种用途,例如光学波导管。

以上结合目前的具体实施方案描述了本发明,除非另有说明,否则本发明不限于说明书中的任何细节,而应当在权利要求所阐述的精神和范围之内广泛地理解本发明。