

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年2月22日(22.02.2024)



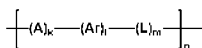
(10) 国際公開番号

WO 2024/038833 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 64/10 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
C08G 69/42 (2006.01) C08G 83/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/029312
- (22) 国際出願日: 2023年8月10日(10.08.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-129720 2022年8月16日(16.08.2022) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人お茶の水女子大学 (OCHANOMIZU UNIVERSITY) [JP/JP];  
〒1128610 東京都文京区大塚2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 神原 将 (KANBARA, Tadashi);  
〒1128610 東京都文京区大塚2丁目1番1号 国立大学法人お茶の水女子大学内 Tokyo (JP).  
矢島 知子 (YAJIMA, Tomoko); 〒1128610 東京都文京区大塚2丁目1番1号 国立大学法人お茶の水女子大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAHO, Norihito et al.);  
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING AROMATIC POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING AROMATIC POLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素芳香族ポリマー及び含フッ素芳香族ポリマーの製造方法



(57) Abstract: Fluorine-containing aromatic polymers, being used in a wide variety of applications, are desired to have various structures. A fluorine-containing aromatic polymer according to the present disclosure is represented by formula (I).

(57) 要約: 含フッ素芳香族ポリマーは、広範な用途に用いられることから、種々の構造を有することが望まれている。本開示の含フッ素芳香族ポリマーは、以下の式(1)で表される。



WO 2024/038833 A1

## 明 細 書

発明の名称：

含フッ素芳香族ポリマー及び含フッ素芳香族ポリマーの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素芳香族ポリマー及び含フッ素芳香族ポリマーの製造方法に  
関する。

背景技術

[0002] ポリイミド等のスーパーエンジニアリングプラスチックや、エンジニアリングプラスチックに代表される芳香族ポリマーは、優れた耐熱性、機械的特性、絶縁性等の特性を有する。特許文献1には、ポリイミドとして、酸無水物と、ダイマージアミンを含むアミンとの反応物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-203981号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 含フッ素芳香族ポリマーは、広範な用途に用いられることから、種々の構造を有することが望まれている。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、以下の態様を含む。

<1>

以下の式(1)：

[化1]



[式(1)中、

Aは、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

A<sub>r</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

Lは、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>1</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表し、

R<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

R<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

kは、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

lは、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

mは、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

nは、1以上の整数を表し、

nを付して括弧で括られた単位において、k、l及びmを付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、

以下の(i)及び(i i)：

(i) kが0であって、式(1)中に1個又はそれ以上のC<sub>2-20</sub>含フッ素有機基を有すること、

(i i) kが1以上4以下であって、式(1)中に1個又はそれ以上のC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基を有すること、

のいずれかを充足する。]

で表される、含フッ素芳香族ポリマー。

<2>

前記C<sub>2-20</sub>含フッ素有機基が、以下の式(1A)及び式(1B)：



[式(1A)及び式(1B)中、

R<sup>f1</sup>は、-(R<sup>f</sup>)<sub>p</sub>-R<sup>f</sup>-(O)<sub>q</sub>-を表し、

R<sup>f</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>f</sup>は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

X<sup>1</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基又は単結合を表し、

X<sup>3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>31</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f2</sup>、-OR<sup>f2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f3</sup>、-CR<sup>f4</sup>=CR<sup>f4</sup><sub>2</sub>、フッ素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、

R<sup>f2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基又は水素原子を表し、

R<sup>f3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

R<sup>f4</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

pは、0又は1であり、qは、0又は1であり、rは、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式(1A)又は式(1B)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下である。]

で表される基であり、

前記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基が、以下の式(2A)及び式(2B)：



[式(2A)及び式(2B)中、

R<sup>f1</sup>は、-(R<sup>f</sup>)<sub>p</sub>-R<sup>f</sup>-(O)<sub>q</sub>-を表し、

R<sup>f</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>f</sup>は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

X<sup>1</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基又は単結合を表し、

R<sup>32</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f2</sup>、-OR<sup>f2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f3</sup>、-CR<sup>f4</sup>=CR<sup>f4</sup><sub>2</sub>、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

R<sup>f2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基又は水素原子を表し、

R<sup>f3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

R<sup>f4</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

pは、0又は1であり、

qは、0又は1であり、

rは、0又は1であり、

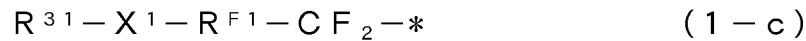
\*は結合手を表し、

式(2A)又は式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

で表される基である、＜1＞に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

＜3＞

前記C<sub>2-20</sub>含フッ素有機基が、以下の式（1-a）、式（1-b）、及び式（1-c）及び式（1B）：



[式（1-a）、式（1-b）、及び式（1-c）及び式（1B）中、

R<sup>f1</sup>は、-(R<sup>f</sup>)<sub>p</sub>-R<sup>f</sup>-(O)<sub>q</sub>-を表し、

R<sup>f</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>f</sup>は、2価のフルオロ（ポリ）エーテル基を表し、

X<sup>1</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基又は単結合を表し、

X<sup>3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>3-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>31</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f2</sup>、-OR<sup>f2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f3</sup>、-CR<sup>f4</sup>=CR<sup>f4</sup><sub>2</sub>、フッ素原子又は臭素原子を表し、

R<sup>f2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基又は水素原子を表し、

R<sup>f3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

R<sup>f4</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

pは、0又は1であり、qは、0又は1であり、rは、0又は1であり、  
\*は結合手を表し、

式(1-a)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

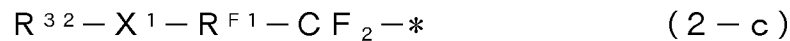
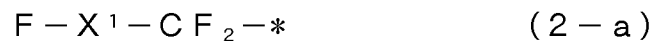
式(1-b)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

式(1-c)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

式(1B)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下である。]

から選ばれる基であり、

前記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基が、以下の式(2-a)、式(2-b)及び、  
式(2-c)及び式(2B)：



[式(2-a)、式(2-b)及び、式(2-c)及び式(2B)中、

R<sup>f,1</sup>は、-(R<sup>f</sup>)<sub>p</sub>-R<sup>f</sup>-(O)<sub>q</sub>-を表し、

R<sup>f</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>f</sup>は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

X<sup>1</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基又は単結合を表し、

R<sup>3,2</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f,2</sup>、-OR<sup>f,2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f,3</sup>、-CR<sup>f,4</sup>=CR<sup>f,4</sup><sub>2</sub>、フッ素原子又は臭素原子を表し、

R<sup>f,2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基又は水素原子を表し、

R<sup>f,3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1</sub>

$-_{16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、  
\*は結合手を表し、

式(2-a)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2-b)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2-c)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる基である、<1>又は<2>に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

<4>

前記式(1)は、以下の式(1-a)：

[化2]



[式(1-a)中、

$A^a$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

$Ar^a$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$na$ は、1以上の整数を表し、

式(1-a)中に1個又はそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する。]  
で表される、<1>~<3>のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

<5>

前記式(1)は、以下の式(1-b)：

[化3]



[式 (I-b) 中、

$\text{Ar}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{L}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{R}^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$\text{R}^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$n$ は、1以上の整数を表し、

式 (I-b) 中に1個又はそれ以上の $\text{C}_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される、<1>~<3>のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

&lt;6&gt;

前記式 (I-b) は、以下の式 (I-b 1)、(I-b 2)、(I-b 3)、(I-b 4)、(I-b 5)、(I-b 6) 又は (I-b 7) :

[化4]



[式 (I-b1)、(I-b2)、(I-b3)、(I-b4)、(I-b5)、(I-b6) 又は (I-b7) 中、

$\text{Ar}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$nb$ は、1以上の整数を表し、

式 (I-b1)、(I-b2)、(I-b3)、(I-b4)、(I-b5)、(I-b6) 及び (I-b7) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の $\text{C}_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、<5>に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

&lt;7&gt;

前記式 (I) は、以下の式 (I-c) :

[化5]



[式 (1-c) 中、

$A r^{c1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$A r^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^{c1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$A r^{c1}$ と $A r^{c2}$ との組合せ、及び、 $L^{c1}$ と $L^{c2}$ との組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、一方の基が他方の基と異なる基であり、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

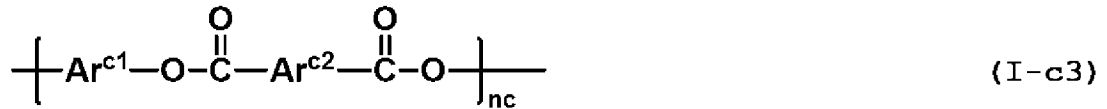
$n_c$ は、1以上の整数を表し、

式 (1-c) 中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 3 \rangle$ のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

$\langle 8 \rangle$

前記式 (1-c) は、以下の式 (1-c1)、(1-c2) 又は (1-c3) :

[化6]



[式 (I-c1)、(I-c2) 又は (I-c3) 中、

$\text{Ar}^{\text{c}1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{\text{c}2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{nc}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

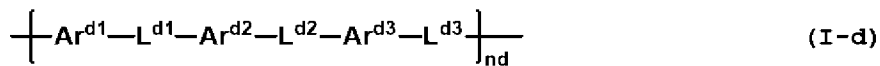
式 (I-c1)、(I-c2) 及び (I-c3) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の $\text{C}_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、<7>に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

&lt;9&gt;

前記式 (I) は、以下の式 (I-d) :

[化7]



[式 (I-d) 中、

$\text{Ar}^{\text{d}1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{\text{d}2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{\text{d}3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^{d1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{d2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{d3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$Ar^{d1}$ 、 $Ar^{d2}$ 及び $Ar^{d3}$ の組合せ、ならびに、 $L^{d1}$ 、 $L^{d2}$ 及び $L^{d3}$ の組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、1つの基は、他の2つの基の少なくとも一方と異なる基であり、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

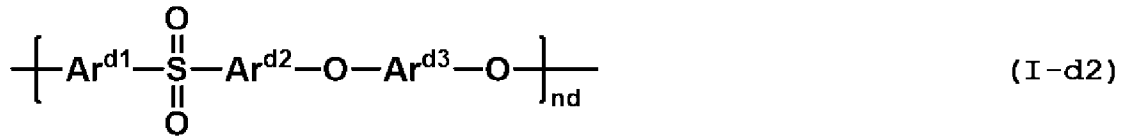
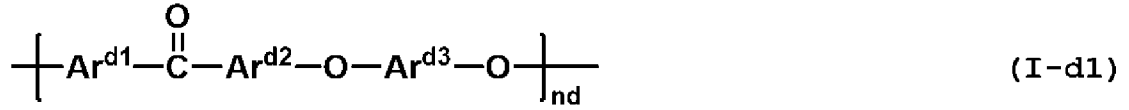
$n_d$ は、1以上の整数を表し、

式(1-d)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 3 \rangle$ のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

$\langle 10 \rangle$

前記式(1-d)は、以下の式(1-d1)又は(1-d2)：

[化8]



[式 (I-d1) 又は (I-d2) 中、

$\text{Ar}^{\text{d1}}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{\text{d2}}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{\text{d3}}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{nd}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式 (I-d1) 及び (I-d2) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の $\text{C}_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、<9>に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

&lt;11&gt;

前記式 (I) は、以下の式 (I-e) :

[化9]



[式 (I-e) 中、

$\text{Ar}^{\text{e1}}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{L}^{\text{e1}}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{e2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{e3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$n e$ は、1以上の整数を表し、

式(1-e)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される、<1>~<3>のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

<1 2>

前記式(1-e)は、以下の式(1-e1)、(1-e2)又は(1-e3)：

[化10]



[式 (1-e 1)、(1-e 2) 又は (1-e 3) 中、

$Ar^{e1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$R^7$ は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$ne$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式 (1-e 1)、(1-e 2) 又は (1-e 3) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、<11>に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

<13>

前記式 (1) は、以下の式 (1-g) :

[化11]



[式 (1-g) 中、

$Ar^g$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^{g1}$ は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基を表し、

$mg$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$ng1$ は、1以上の整数を表し、

$ng2$ は、1以上の整数を表し、

式 (1-g) 中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、<1>~<3>のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

<14>

前記式 (1) は、以下の式 (1-h) :

[化12]



[式 (I-h) 中、

$A^h$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

$Ar^h$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^h$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$nh$ は、1以上の整数を表し、

式 (I-h) 中に1個又はそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 3 \rangle$ のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

&lt;15&gt;

前記式 (I-h) は、以下の式 (I-h1) :

[化13]



[式 (I-h1) 中、

A<sup>h</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

A<sup>r<sup>h</sup></sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

n<sup>h</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式(1-h1)中に、それぞれ、1個又はそれ以上のC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

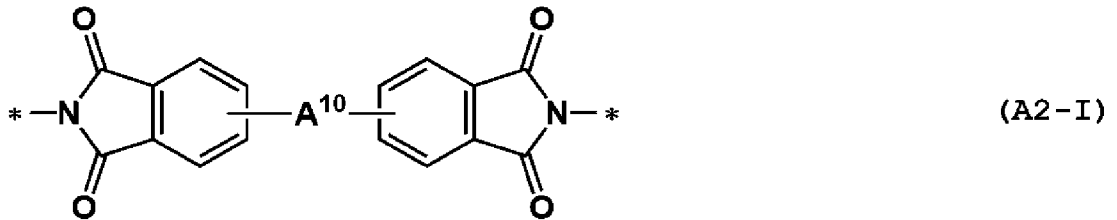
で表される、<14>に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

<16>

Aは、

以下の式(A2-1)：

[化14]



[式(A2-1)中、A<sup>10</sup>は、単結合又は2価の有機基を表し、

\*は結合手を表す。]

又は以下の式(A2-11)

[化15]



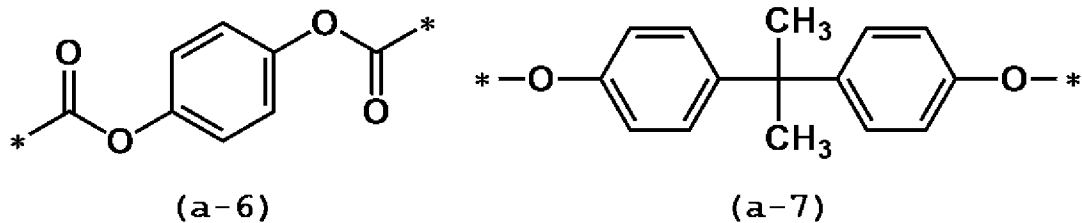
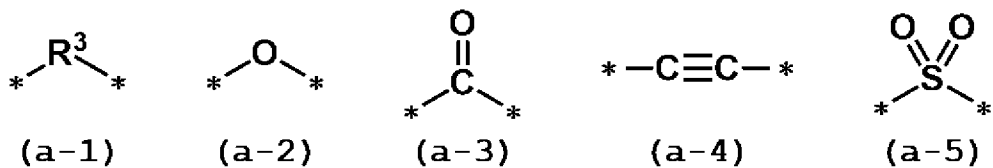
[式(A2-11)中、\*は結合手を表す。]

で表される、<1>~<15>のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

<17>

A<sup>10</sup>は、単結合及び式 (a-1) ~ (a-7) :

[化16]



[式 (a-1) ~ (a-7) 中、

R<sup>3</sup>は、フッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し

、

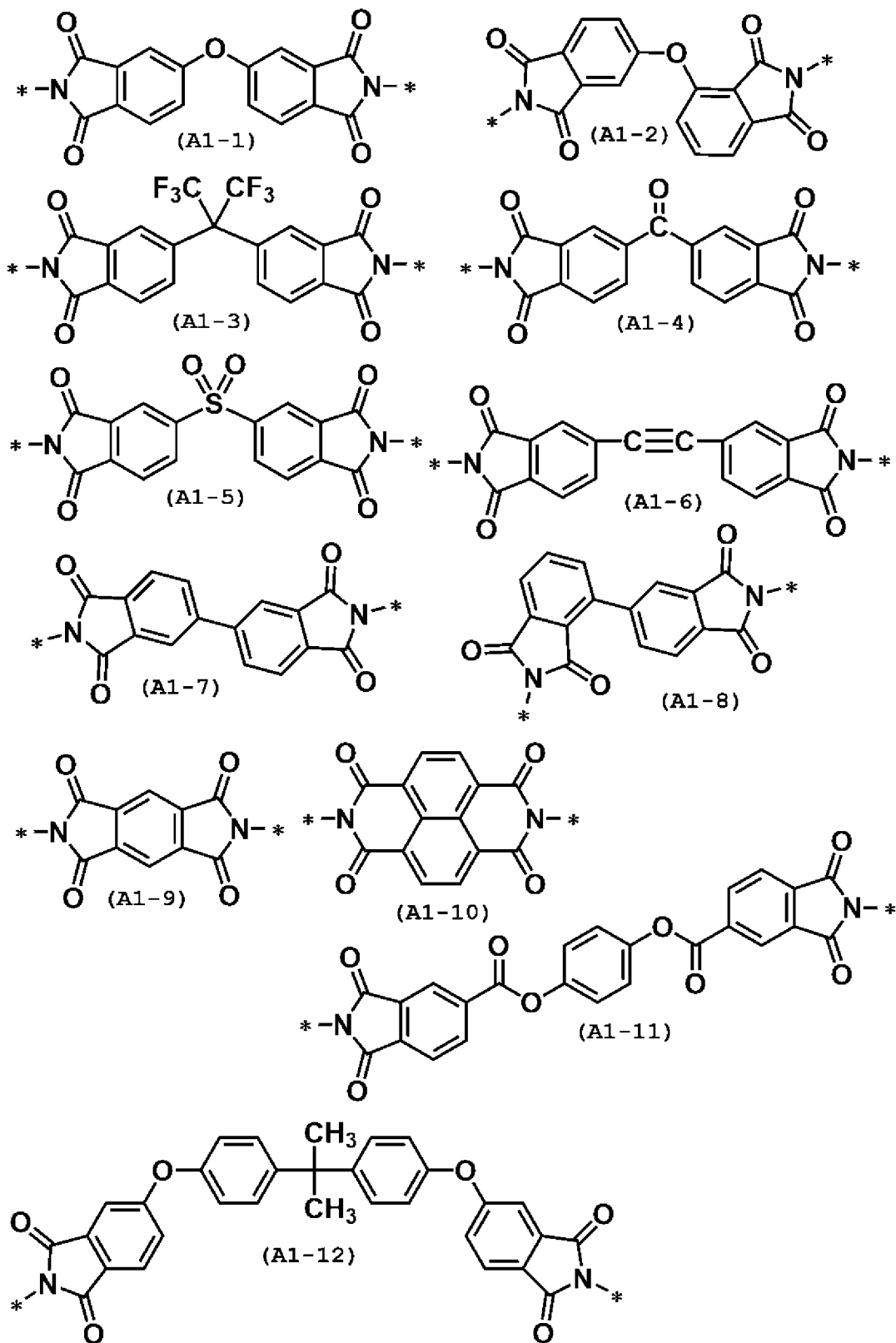
\*は結合手を表す。]

で表される基から選ばれる1種である、<16>に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

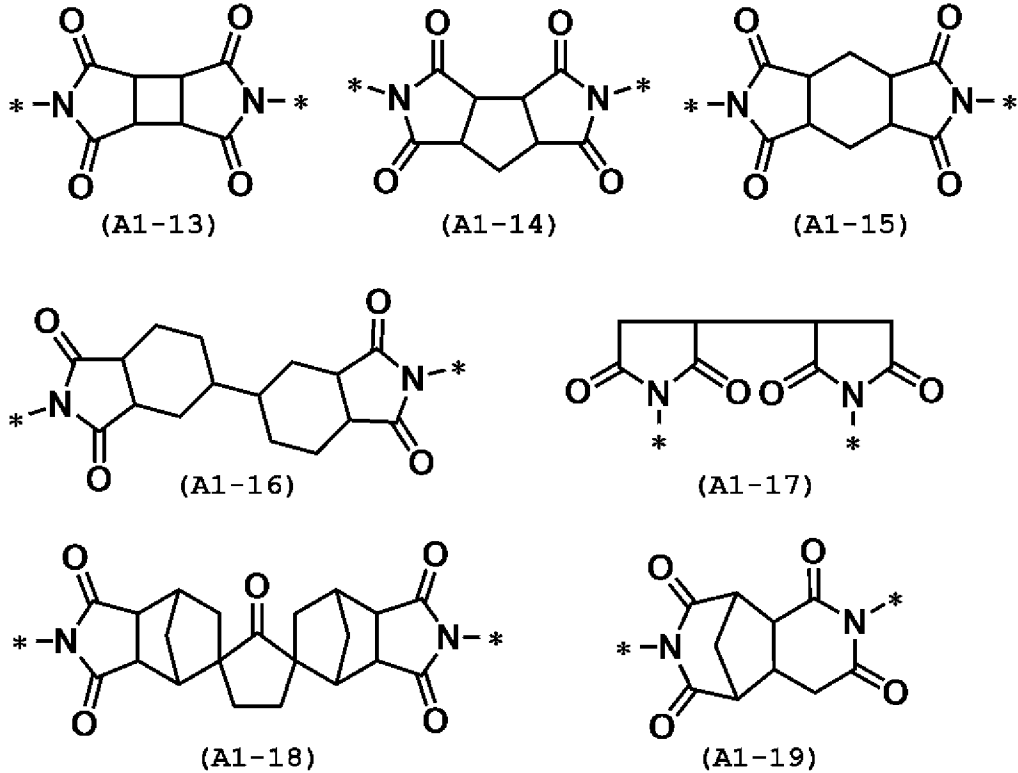
<18>

Aは、以下の式 (A1-1) ~ (A1-19) :

[化17]



[化18]



[式中 (A1-1) ~ (A1-19) 中、\*は結合手を表す。]

で表される基から選ばれる1種である、<1>~<17>のいずれか1つに記載の含フッ素芳香族ポリマー。

&lt;10&gt;

以下の式 (I-1) :

[化19]



[式 (I-1) 中、

$A^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミド基を表し、

$Ar^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^{11}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-$

$\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^{12}-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^{12}-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{R}^{11}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_1$ - $_{16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_3$ - $_{16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$\text{R}^{12}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_1$ - $_{16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_6$ - $_{20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$k_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$l_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$m_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n_1$ は、1以上の整数を表し、

$n_1$ を付して括弧で括られた単位において、 $k_1$ 、 $l_1$ 及び $m_1$ を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、

式(1-1)中に1個またそれ以上の $\text{C}_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される含フッ素芳香族ポリマーの製造方法であって、

以下の式(1-2)：

[化20]



[式(1-2)中、

$\text{A}^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

$\text{Ar}^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_6$ - $_{20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{L}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^{21}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{22}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^{22}-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^{22}-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^{21}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^{22}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$k_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$l_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$m_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n_2$ は、1以上の整数を表し、

$n_2$ を付して括弧で括られた単位において、 $k_2$ 、 $l_2$ 及び $m_2$ を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意である。]

で表される芳香族ポリマーと、以下の式(11)：



[式(11)中、 $R^{f1}$ は、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を表す。]

で表される化合物とを反応させることを含む、製造方法。

<20>

以下の式(1-1)：

[化21]



[式(1-1)中、

$A^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

$Ar^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^{11}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-$

$\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^{12}-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^{12}-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{R}^{11}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_1$ - $_{16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_3$ - $_{16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$\text{R}^{12}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_1$ - $_{16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_6$ - $_{20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$k_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$l_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$m_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n_1$ は、1以上の整数を表し、

$n_1$ を付して括弧で括られた単位において、 $k_1$ 、 $l_1$ 及び $m_1$ を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、及び、

式(1-1)中に、1個又はそれ以上の $\text{C}_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する。

]

で表される含フッ素芳香族ポリマーの製造方法であって、

芳香族モノマーと、以下の式(11)：



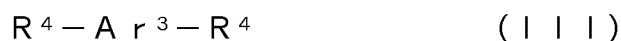
[式(11)中、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は、 $\text{C}_{1-20}$ 含フッ素有機基を表す。]

で表される化合物とを反応させて、含フッ素芳香族モノマーを得ること、及び、

前記含フッ素芳香族モノマーをモノマーとして用いて、含フッ素芳香族ポリマーを得ることを含む、製造方法。

<21>

前記芳香族モノマーが、式(111)：



[式(111)中、

$A r^3$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$R^4$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、フッ素原子又は塩素原子を表す。]

で表される、<20>に記載の製造方法。

<22>

前記含フッ素芳香族モノマーと、第2のモノマーとを反応させて、含フッ素芳香族ポリマーを得ることを含む、<20>又は<21>に記載の製造方法。

<23>

前記第2のモノマーが、1分子中に、アミノ基又は水酸基と反応し得る基を2個以上有するモノマーである、<22>に記載の製造方法。

<24>

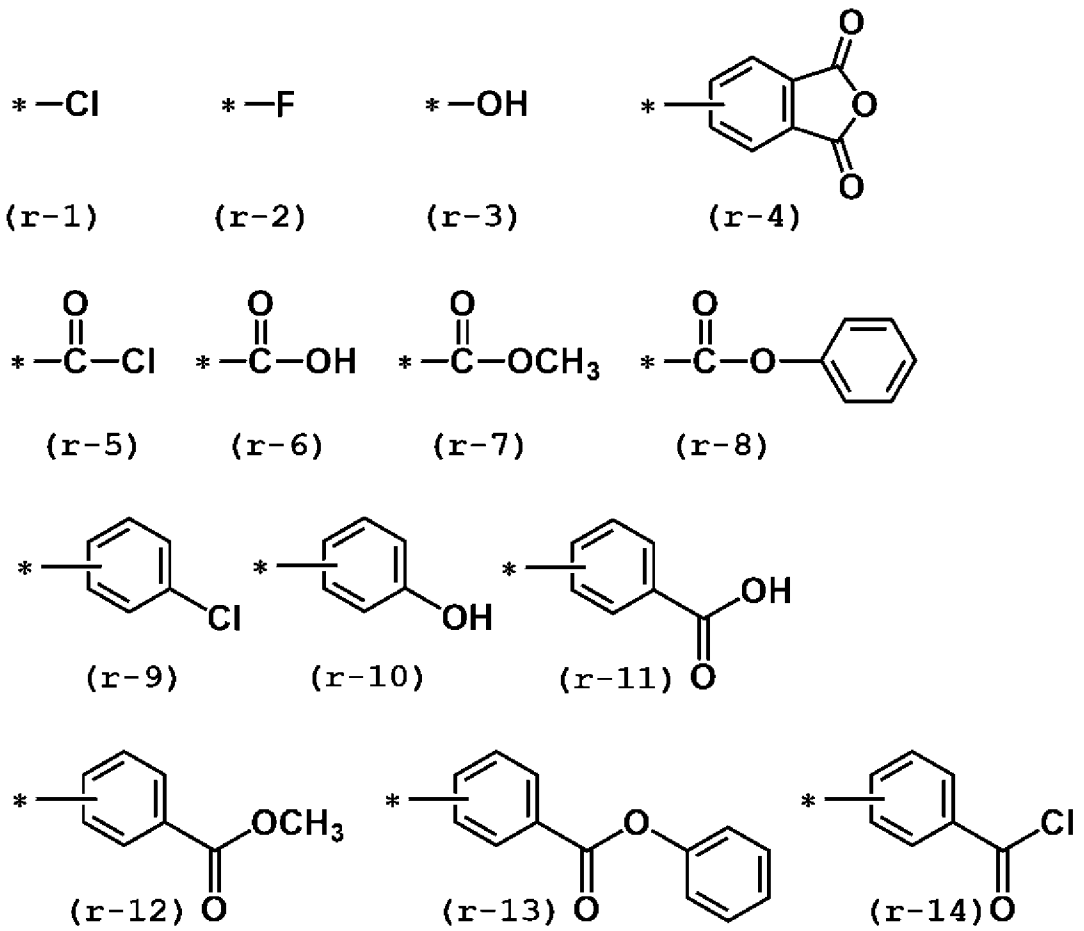
前記第2のモノマーが、以下の式(IV)：



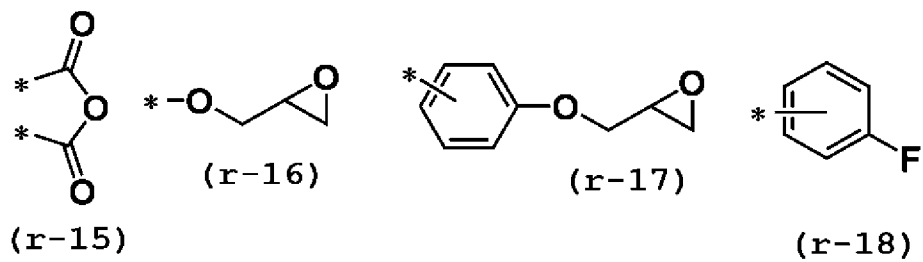
[式(IV)中、

$R^5$ は、各出現においてそれぞれ独立して、以下の式(r-1)~(r-18)：

[化22]



[化23]

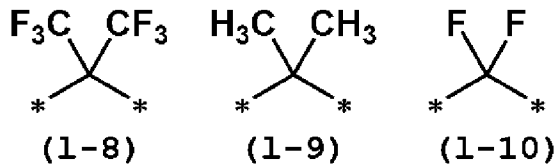
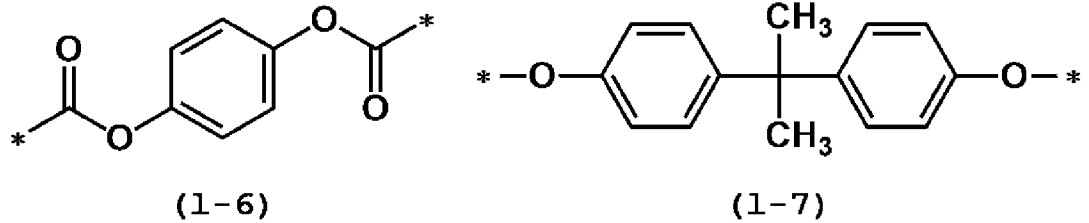
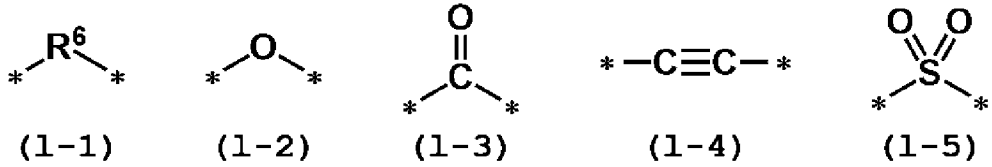


[式 (r-1) ~ (r-18) 中、\*は結合手を表す。]

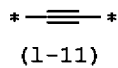
から選ばれる1種を表し、

L<sup>10</sup>は、以下の式 (l-1) ~ (l-11) :

[化24]



[化25]



[式(1-1)～(1-11)中、 $\text{R}^6$ は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキレン基、又は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表し、

\*は結合手を表す。]

から選ばれる1種を表す。]

で表される化合物である、<22>又は<23>に記載の製造方法。

<25>

以下の式(III-1)：

[化26]



[式(III-1)中、

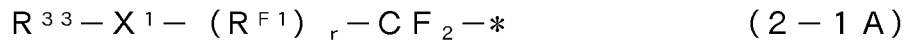
$\text{Ar}^{31}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$R^{41}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、グリシジルオキシ基、フッ素原子又は塩素原子を表し、

式(111-1)中に、1個又はそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表され、

前記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基は、以下の式(2-1A)及び(2B)：



[式(2-1A)及び(2B)中、

$R^{F1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{33}$ は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

$*$ は結合手を表し、

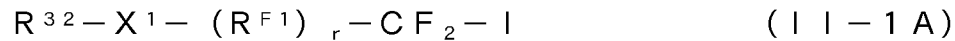
式(2-1A)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]  
から選ばれる1又はそれ以上で表される、含フッ素芳香族モノマー。

<26>

基材と、該基材の表面に、表面処理剤により形成された層とを含み、  
前記基材が、芳香族ポリマーを含み、

前記表面処理剤が、以下の式(11-1A)及び式(11-1B)：



[式(11-1A)及び式(11-1B)中、

$R^{f1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

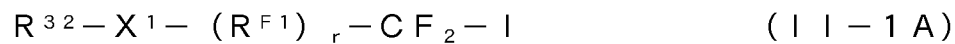
式 (11-1A) に含まれる炭素原子の数は、1 以上 20 以下であ  
式 (11-1B) に含まれる炭素原子の数は、1 以上 20 以下である。]  
から選ばれる 1 又はそれ以上で表される化合物を含む、物品。

<27>

基材と表面処理剤とを反応させて、基材の表面に層を形成することを含み、

前記基材が、芳香族ポリマーを含み、

前記表面処理剤が、以下の式 (11-1A) 及び式 (11-1B) :



[式 (11-1A) 及び (式 11-1B) 中、

$R^F$  は、 $-(R^f)_p-R^F-(O)_q-$  を表し、

$R^f$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基を表し、

$R^F$  は、2 価のフルオロ (ポリ) エーテル基を表し、

$X^1$  は、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$  は、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基、1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基、1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$R^{f2}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$  は、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

pは、0又は1であり、qは、0又は1であり、rは、0又は1であり、\*は結合手を表し、

式(11-1A)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(11-1B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

で表される化合物を含む、物品の製造方法。

### 発明の効果

[0006] 本開示によれば、種々の構造を有する新規な含フッ素芳香族ポリマーを提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0007] (含フッ素芳香族ポリマー)

本開示の含フッ素芳香族ポリマーは、以下の式(1)：

[化27]



[式(1)中、

Aは、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

Arは、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

Lは、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>1</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表し、

R<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

R<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有

していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

kは、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

lは、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

mは、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

nは、1以上の整数を表し、

nを付して括弧で括られた単位において、k、l及びmを付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、

以下の(i)及び(ii)：

(i) kが0であって、式(1)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有すること、

(ii) kが1以上4以下であって、式(1)中に1個又はそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有すること、

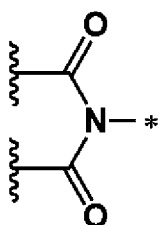
のいずれかを充足する。]

で表される。

[0008] 本開示によれば、種々の芳香族ポリマーに含フッ素有機基が導入された新規な含フッ素芳香族ポリマーを提供し得る。特に、含フッ素芳香族ポリマーが種々の構造を有し得ることで、構造の選択の幅が広がり、柔軟性、他材との接着性(反応性)及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、高表面硬度等、種々の特性が改善された新たな芳香族ポリマー(特に、スーパーエンジニアリングプラスチック、エンジニアリングプラスチック)の提供が可能になると期待される。

[0009] Aは、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表す。すなわち、Aは、以下の式：

[化28]



で表される基（以下、「イミド-N-イル基」ともいう）を1個又は2個有する。式中、\*は結合手を表す。

[0010] Aは、好ましくは、1個又はそれ以上のイミド環を含む脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基を表し、該脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい。イミド環は、イミド-N-イル基を含む環であり、単環であっても多環であってもよく、1つのイミド環に含まれるイミド結合の数は、1個又は2個以上であってよい。かかるイミド環の環員数は、好ましくは5以上20以下、より好ましくは5以上15以下、さらに好ましくは5以上10以下であり得る。

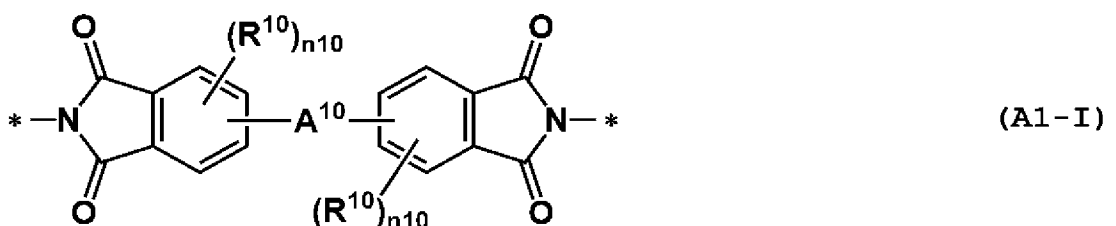
[0011] 上記イミド環としては、2,5-ジオキソピロリジン環、1,3-ジオキソヘキサヒドロイソインドリン環、1,2,3,4-シクロブチルテトラカルボン酸ジイミド環、1,2,4,5-シクロペンチルテトラカルボン酸ジイミド環、ヘキサヒドロピロメリット酸ジイミド環、1,3-ジオキソイソインドリン環、ピロメリット酸ジイミド環、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド環等が挙げられ、2,5-ジオキソピロリジン環、1,3-ジオキソイソインドリン環が好ましい。

[0012] 上記脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基に含まれるイミド環の個数は、好ましくは1個又は2個であり、より好ましくは2個である。

上記Aで表される脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基が有していてもよい置換基については、後述する。

[0013] 上記Aは、好ましくは、以下の式(A1-I)：

[化29]



[式(A1)中、A<sup>10</sup>は、単結合又は2価の有機基を表し、

R<sup>10</sup>は、置換基を表し、

$n_{10}$ は、0以上3以下の整数を表し、  
\*は結合手を表す。]

又は、

以下の式 (A1-11) :

[化30]



[式 (A1) 中、

$R^{10}$ は、置換基を表し、  
 $n_{10}$ は、0以上3以下の整数を表し、  
\*は結合手を表す。]

で表される。

- [0014] 上記Aが式 (A1-1) 又は (A1-11) で表される基であることにより、含フッ素芳香族ポリマーの耐熱性が向上し得る。
- [0015]  $A^{10}$ は、単結合又は2価の有機基を表す。上記有機基としては、フッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-SO_2-$ 、及びこれらの基を組み合わせた基等が挙げられる。
- [0016] 上記フッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基における「 $C_{1-16}$ アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキレン基であり、一の態様において、分枝鎖の $C_{2-4}$ アルキレン基であることが好ましく、別の態様において、メチレン基であることが好ましい。
- [0017] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ ア

ルキレン基は、好ましくは $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $C(CF_3)_2-$ である。

[0018] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基における「 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していなくともよく、縮合環を形成していてもよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基に含まれる芳香族炭化水素基の個数は、1個以上であり、好ましくは1個以上4個以下、より好ましくは1個以上3個以下、さらに好ましくは1個又は2個であり得る。かかる芳香族炭化水素基は、好ましくは $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、一態様において、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基であり、別の態様において、いっそう好ましくはナフチレン基であり得る。

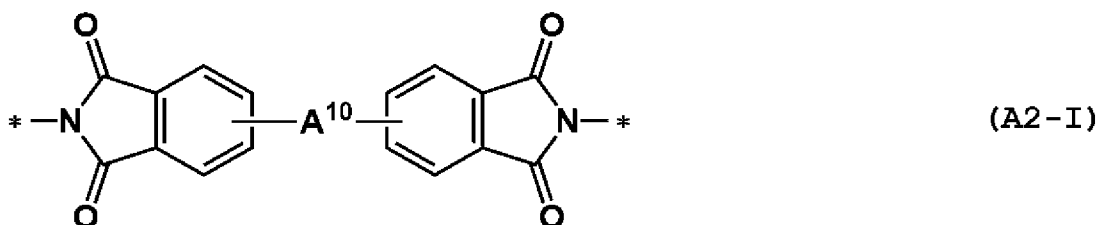
[0019] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基において、2以上の芳香族炭化水素基は、単結合又は有機基を介して結合していてもよい。かかる有機基としては、直鎖状又は分枝鎖状の $C_{1-4}$ アルキル基が挙げられる。

上記 $A^{10}$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基における置換基については、後述する。

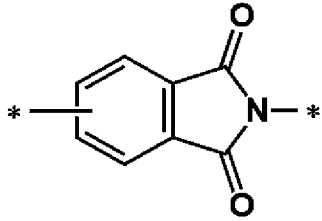
$R^{10}$ で表される置換基については、後述する。

[0020] 一態様において、 $A^{10}$ は置換基を有しないことが好ましい。すなわち、 $A$ は以下の式(A2-1)又は(A2-11)で表される基であることが好ましい。式中、 $A^{10}$ は、上記と同意義である。

[化31]



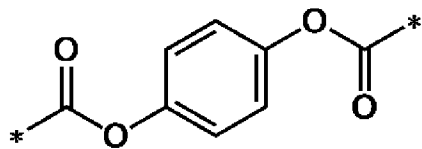
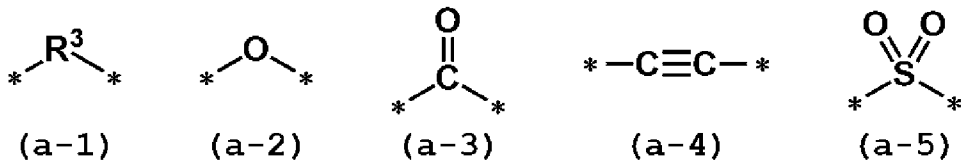
[化32]



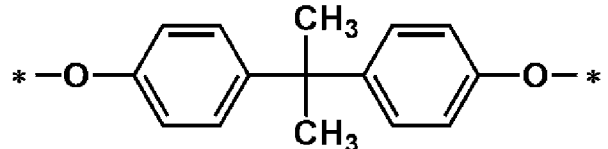
(A2-II)

式 (A1)、(A2) において、A<sup>10</sup>は、好ましくは、単結合及び式 (a-1) ~ (a-7) :

[化33]



(a-6)



(a-7)

[式 (a-1) ~ (a-7) 中、

R<sup>3</sup>は、フッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

\*は結合手を表す。]

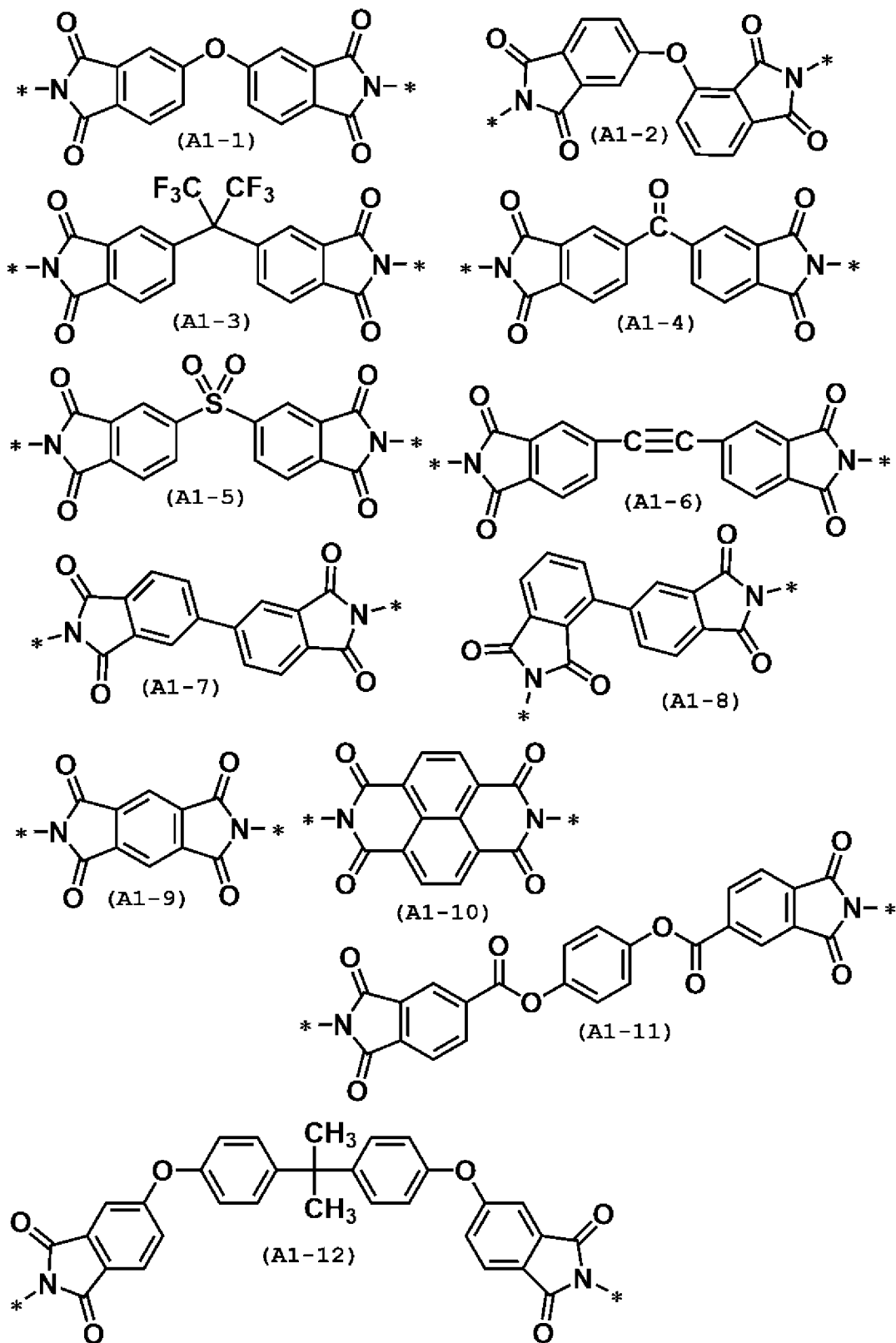
で表される基から選ばれる1種であり得る。

[0021] R<sup>3</sup>は、フッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表す。上記フッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基における「C<sub>1-16</sub>アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-10</sub>アルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-5</sub>アルキレン基である。

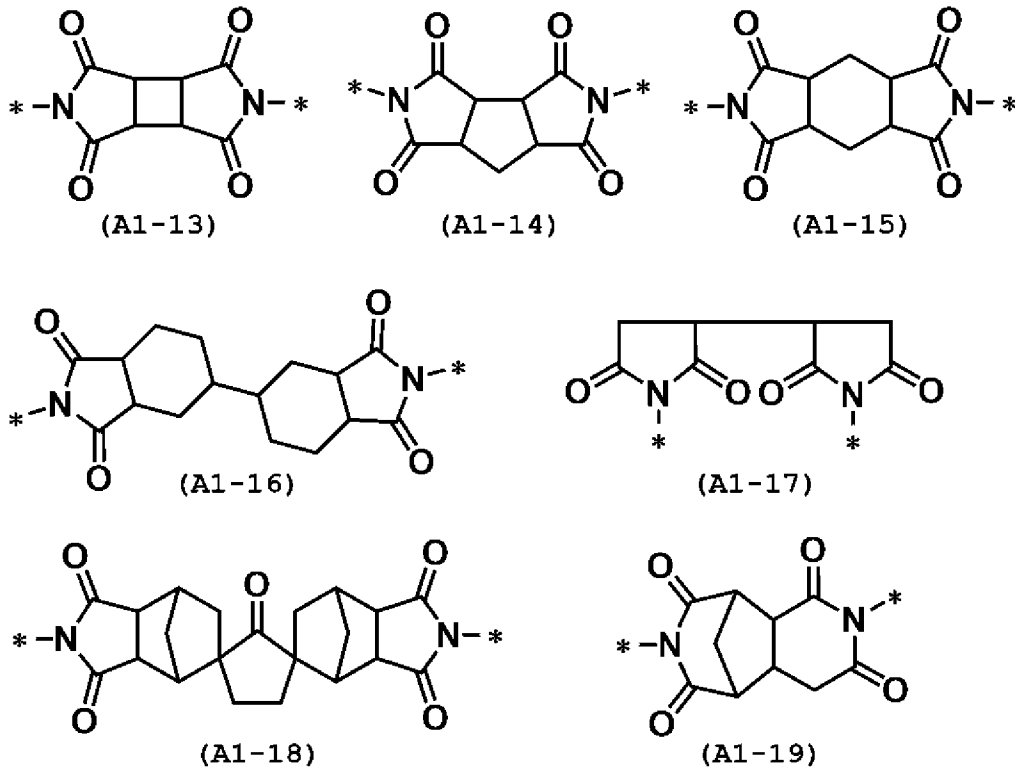
なかでも、Aとしては、式 (a-3) 及び式 (a-7) で表される基が好ましい。

[0022] Aは、好ましくは、以下の式 (A1-1) ~ (A1-19) :

[化34]



[化35]



[式中 (A1-1) ~ (A1-19) 中、\*は結合手を表す。]

で表される基から選ばれる1種であり得る。

[0023] Arは、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表す。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基における「 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していてもよく、縮合環を形成していなくともよい。また、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基において、芳香族炭化水素基の個数は1以上であり、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1又は2であり得る。かかる芳香族炭化水素基は、好ましくは $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基であり得る。

[0024] かかる1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基において、2以上の芳香族炭化水素基は、単結合又は2価の有機基を介して結合していてもよい。かかる有機基としては、直鎖状又は分枝鎖状のC<sub>1-4</sub>アルキル基が挙げられる。

[0025] Arは、好ましくは、以下の式(Ar1)：

[化36]



[式(Ar1)中、

Ar<sup>11</sup>は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価のC<sub>6-10</sub>芳香族炭化水素基を表し、

Ar<sup>12</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価のC<sub>6-10</sub>芳香族炭化水素基を表し、

X<sup>10</sup>は、単結合、-O-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-又はC<sub>1-4</sub>アルキレン基を表し、

n11は、0以上3以下の整数を表し、

\*は、結合手を表し、

式(Ar1)における合計の炭素数は、6以上20以下である。]

で表される。

[0026] Ar<sup>11</sup>は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価のC<sub>6-10</sub>芳香族炭化水素基を表す。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価のC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基における「2価のC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していなくともよく、縮合環を形成していてもよい。1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価のC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基における「2価のC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基」は、好ましくは2価のC<sub>6-15</sub>芳香族炭化水素基であり、より好ましくは2価のC<sub>6-10</sub>芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基である

。

$A r^{11}$ で表される2価の $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基については、後述する。

[0027]  $A r^{12}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基を表す。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における「2価の $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していなくともよく、縮合環を形成していてもよい。1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における「2価の $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、好ましくは2価の $C_{6-15}$ 芳香族炭化水素基であり、より好ましくは2価の $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基である。

$A r^{12}$ で表される2価の $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基については、後述する。

[0028]  $X^{10}$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $C_{1-4}$ アルキレン基を表す。かかる $C_{1-4}$ アルキレン基は直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-3}$ アルキレン基であり、具体的には $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ であり得る。

$A r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基については、後述する。

[0029]  $A r$ は、好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、3, 3'-ジメチルビフェニレン基、2, 2'-ジメチルビフェニレン基、2, 2'-ジメトキシビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラエチルビフェニレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタ

ン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基であり、より好ましくは、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基である。

[0030] Lは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表す。

[0031]  $R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表す。

[0032] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基における「 $C_{1-16}$ アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキレン基であり、より好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキレン基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-3}$ アルキレン基であり、具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ であり得る。

[0033] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。一の態様において、上記 $R^1$ は、好ましくは1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されている $C_{1-16}$ フルオロアルキレン基であり、より好ましくは $C_{1-16}$ パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは $C_{1-6}$ パーフルオロアルキレン基であり、よりいっそう好ましくは $C_{1-3}$ パーフルオロアルキレン基である。

[0034] 上記 $C_{1-16}$ パーフルオロアルキレン基は、直鎖であっても分枝鎖であって

もよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-6}$ パーフルオロアルキレン基であり、より好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-3}$ パーフルオロアルキレン基、具体的には $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ である。

$R^1$ で表される $C_{1-16}$ アルキレン基が有していてもよいその他の置換基については、後述する。

[0035] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基における「 $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、橋掛け環を形成していてもよく、橋掛け環を形成していなくともよい。また、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基において、脂環式炭化水素基の個数は1以上であり、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1又は2であり得る。かかる脂環式炭化水素基を含む2価の基、好ましくは、2価の $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、2価の $C_{6-12}$ 脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは、シクロヘキサンジイル基、デカヒドロナフチル基、イソボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基又はアダマンチル基であり得る。

[0036] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基において、2以上の脂環式炭化水素基は、単結合又は2価の有機基を介して結合していてもよい。かかる有機基としては、直鎖状又は分枝鎖状の $C_{1-4}$ アルキル基が挙げられる。

[0037] 上記 $R^1$ で表される $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基は、一態様において、置換基を有しない $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基であり、別の態様において、置換基を有する $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基である。 $R^1$ で表される $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基については、後述する。

[0038] 一の態様において、上記 $R^1$ は、置換基を有しない $C_{1-16}$ アルキレン基であ

り得る。別の態様において、上記R<sup>1</sup>は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。さらに別の態様において、上記R<sup>1</sup>は、置換基を有しない2価のC<sub>1-16</sub>脂環式炭化水素基であり得る。

[0039] R<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表す。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基における「C<sub>1-16</sub>アルキル基」は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-10</sub>アルキル基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-5</sub>アルキル基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-4</sub>アルキル基であり、具体的には、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり得る。

[0040] 一の態様において、R<sup>2</sup>は、置換基を有しないC<sub>1-16</sub>アルキル基であり得る。別の態様において、R<sup>2</sup>は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキル基であり得る。

[0041] 1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。一の態様において、R<sup>2</sup>は、好ましくは、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されているC<sub>1-16</sub>フルオロアルキル基であり、より好ましくはC<sub>1-16</sub>パーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくはC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキル基であり、よりいっそう好ましくはC<sub>1-4</sub>パーフルオロアルキル基であり、具体的には、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり得る。

R<sup>2</sup>で表されるC<sub>1-16</sub>アルキル基が有していてもよいその他の置換基については、後述する。

[0042] 1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基における「C<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していなくともよく、縮合環を

形成していてもよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、好ましくは $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、一態様において、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基であり、別の態様において、いっそう好ましくはナフチレン基であり得る。

[0043]  $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、水酸基が挙げられる。

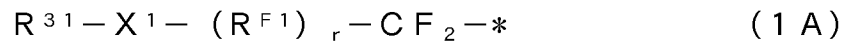
[0044] Lは、好ましくは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種である。

[0045] Aで表される脂肪族又は芳香族イミドジイル基、 $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A^{10}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A_{r^{11}}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基、 $A_{r^{12}}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基、 $R^1$ で表される $C_{1-16}$ アルキレン基、 $R^2$ で表される $C_{1-16}$ アルキル基は、置換基を有していてもよい。Aで表される脂肪族又は芳香族イミドジイル基、 $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A^{10}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A_{r^{11}}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基及び $A_{r^{12}}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有してよい置換基；及び、 $R^{10}$ で表される置換基としては、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基又は $C_{2-20}$ 含フッ素有機基；1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基；1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基； $C_{1-16}$ アルコキシ基； $C_{1-16}$ ヒドロキシアルキル基；水酸基；カルボキシ基；グリシジル基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が挙げられる。 $R^1$ で表される $C_{1-16}$ アルキレン基、 $R^1$ で表される $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基及び $R^2$ で表される $C_{1-16}$ アルキル基が有してよい置換基としては、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基又は $C_{2-20}$ 含フッ素有機基； $C_{6-20}$ 芳香族炭化水

素基；水酸基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が挙げられる。また、 $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A_{r^{11}}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基及び $A_{r^{12}}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基は、カシューオイル、あまに油、ひまし油、しなきり油等のオイルにより変性されていてもよい。

[0046] 上記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基又は $C_{2-20}$ 含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、フッ素原子及び炭素原子の他に水素原子又は酸素原子を含んでいてよい。

[0047] 上記 $C_{2-20}$ 含フッ素有機基は、好ましくは、以下の式(1A)及び式(1B)：



[式(1A)及び式(1B)中、

$R^{f1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$R^{31}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$X^3$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$-_{16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

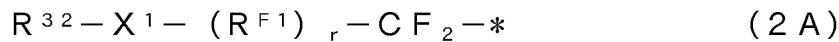
$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、  
\*は結合手を表し、

式(1A)又は式(1B)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下である。]

から選ばれる1又はそれ以上で表される基であり、

前記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基は、好ましくは、

以下の式(2A)及び式(2B)：



[式(2A)及び式(2B)中、

$R^{f1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$R^{32}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表

し、

pは、0又は1であり、qは、0又は1であり、rは、0又は1であり、  
\*は結合手を表し、

式(2A)又は式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる1又はそれ以上で表される基である。

[0048] 上記 $C_{2-20}$ 含フッ素有機基又は上記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基が2価の基、すなわち、式(1B)又は式(2B)で表される基である場合、かかる基の2つの結合手は、代表的には、それぞれ、異なる炭素原子に結合し得る。上記 $C_{2-20}$ 含フッ素有機基又は上記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基が $A_r$ 、 $A^{10}$ 、 $A_{r^1}$ 又は $A_{r^{12}}$ で表される芳香族炭化水素基に結合する場合、式(1B)又は式(2B)で表される基は、該芳香族炭化水素基と一緒に環を形成していてもよい。

[0049] 含フッ素有機基が上記の構造を有することで、柔軟性、他材との接着性(反応性)及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、高表面硬度等、種々の特性に優れた含フッ素芳香族ポリマーを提供し得る。特に、含フッ素有機基が式(2B)で表される構造を有することで、剛直性、低熱膨張率、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、高表面硬度等、種々の特性に優れた含フッ素芳香族ポリマーを提供し得る。

[0050]  $R^{F1}$ は、 $-(R_f)_p-R^F-(O)_q-$ を表す。

[0051]  $R_f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表す。

[0052] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基における「 $C_{1-16}$ アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-6}$ アルキレン基であり、より好ましくは直鎖の $C_{1-3}$ アルキレン基である。

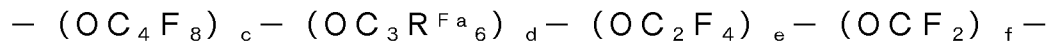
[0053] 上記 $R_f$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換され

ているC<sub>1-16</sub>フルオロアルキレン基であり、より好ましくはC<sub>1-16</sub>パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくはC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキレン基であり、よりいっそう好ましくはC<sub>1-3</sub>パーフルオロアルキレン基である。

[0054] 上記C<sub>1-16</sub>パーフルオロアルキレン基は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキレン基であり、より好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-3</sub>パーフルオロアルキレン基、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_2CF(CF_3)-$ である。

[0055] R<sup>F</sup>は、2価のフルオロ（ポリ）エーテル基を表す。本開示において、フルオロ（ポリ）エーテル基は、フルオロエーテル基及び／又はフルオロポリエーテル基を意味する。本開示の含フッ素ポリマーは、R<sup>F</sup>を含むことで、フルオロ（ポリ）エーテル基の性質が付与され得、柔軟性、耐熱性、摩擦特性、防汚性、撥水撥油性が良好となり得る。

[0056] R<sup>F</sup>は、好ましくは、式：



[式中：

R<sup>Fa</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、

c、d、e及びfは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、c、d、e及びfの和は1以上である。c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。ただし、すべてのR<sup>Fa</sup>が水素原子又は塩素原子である場合、c、e及びfの少なくとも1つは、1以上である。]

で表される基（以下、「PFPE」で表される基ともいう）である。

[0057] R<sup>Fa</sup>は、好ましくは、水素原子又はフッ素原子であり、より好ましくは、フッ素原子である。ただし、すべてのR<sup>Fa</sup>が水素原子又は塩素原子である場合、c、e及びfの少なくとも1つは、1以上である。

[0058] c、d、e及びfは、好ましくは、それぞれ独立して、0～100の整数

であっても、0～20の整数であってもよい。

[0059] c、d、e及びfの和は、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上であり、例えば15以上又は20以上であってもよい。c、d、e及びfの和は、好ましくは200以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは60以下であり、例えば50以下又は30以下、さらに20以下であってもよい。

[0060] これらの繰り返し単位は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよい。

例えば、 $-(OC_4F_8)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 、 $-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$ 及び $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ のいずれであってもよい。 $-(OC_3F_6)-$ （即ち、上記式中、 $R^{Fa}$ はフッ素原子である）は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 及び $-(OCF_2CF(CF_3))-$ のいずれであってもよく、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 及び $-(OCF_2CF(CF_3))-$ のいずれかであることが好ましい。 $-(OC_2F_4)-$ は、 $-(OCF_2CF_2)-$ 及び $-(OCF(CF_3))-$ のいずれであってもよい。

[0061] 一の態様において、 $R^F$ は、各出現においてそれぞれ独立して、下記式（f1）で表される基である。



[式中、dは、0～200の整数であり、fは1～200の整数である。]

;

[0062] 上記式（f1）における $OC_3F_6$ は、好ましくは、 $(OCF_2CF_2CF_2)$ 、 $(OCF(CF_3)CF_2)$ 又は $(OCF_2CF(CF_3))$ であり、より好ましくは、 $(OCF_2CF(CF_3))$ である。

上記式（f1）において、dは、好ましくは0～100、より好ましくは0～50、さらに好ましくは0～10の整数である。一の態様において、d

は0である。別の態様において、dは、好ましくは1~100、より好ましくは2~50、さらに好ましくは3~10である。

上記式(f1)において、fは、好ましくは1~100、より好ましくは1~10、さらに好ましくは1~5、いっそう好ましくは1~3である。一の態様において、fは1である。

[0063] pは、0又は1である。一の態様において、pは0である。別の態様において、pは1である。

qは、0又は1である。一の態様において、qは0である。別の態様において、qは1である。

rは、0又は1である。一の態様において、rは0である。別の態様において、rは1である。

[0064] X<sup>1</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基又は単結合を表す。上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基における「C<sub>1-16</sub>アルキレン基」は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-10</sub>アルキレン基であり、より好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-5</sub>アルキレン基であり、一の態様において、分枝鎖のC<sub>2-4</sub>アルキレン基であることが好ましく、別の態様において、直鎖のC<sub>2-5</sub>アルキレン基であることが好ましい。

[0065] 上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0066] 上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基は、好ましくは、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-又はCHI-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-であり、より好ましくは-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)-、-C

$F_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 又は $CHI-CH_2-CF_2CF_2CF_2-$ である。

[0067]  $X^1$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキレン基又は単結合であり、より好ましくはフッ素原子及びヨウ素原子から選ばれる1種の1個又はそれ以上により置換されていてもよい直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキレン基又は単結合である。

[0068]  $X^3$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表す。上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基における「 $C_{1-16}$ アルキレン基」は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキレン基であり、より好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキレン基であり、一の態様において、分枝鎖の $C_{2-4}$ アルキレン基であることが好ましく、別の態様において、直鎖の $C_{2-5}$ アルキレン基であることが好ましい。

[0069] 上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0070] 上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基は、好ましくは $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 又は $CHI-CH_2-CF_2CF_2CF_2-$ であり、より好ましくは $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 又は $CHI-CH_2-CF_2CF_2CF_2-$ である。

[0071]  $X^3$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキレン基であり、より好ましくはフッ

素原子及びヨウ素原子から選ばれる1種の1個又はそれ以上により置換されていてもよい直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-5</sub>アルキレン基である。

[0072] R<sup>31</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f2</sup>、-OR<sup>f2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f3</sup>、-CR<sup>f4</sup>=CR<sup>f4</sup><sub>2</sub>、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、R<sup>32</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f2</sup>、-OR<sup>f2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f3</sup>、-CR<sup>f4</sup>=CR<sup>f4</sup><sub>2</sub>、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

[0073] 上記R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>で表される1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基における「C<sub>1-16</sub>アルキル基」は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-10</sub>アルキル基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-6</sub>アルキル基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-4</sub>アルキル基であり、具体的には、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり得る。

[0074] 上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0075] 一の態様において、上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基は、ハロゲン原子により置換されていないC<sub>1-16</sub>アルキル基である。別の態様において、上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基は、好ましくは1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されているC<sub>1-16</sub>フルオロアルキル基であ

り、より好ましくは $C_{1-6}$ パーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは $C_{1-6}$ パーフルオロアルキル基である。

[0076] 上記 $C_{1-6}$ パーフルオロアルキル基は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ パーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-6}$ パーフルオロアルキル基であり、具体的には、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_3)_3$ であり得る。

[0077] 上記 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における「 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していてもよく、縮合環を形成していてもよい。1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における「 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、好ましくは $C_{6-15}$ 芳香族炭化水素基であり、より好ましくは $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニル基である。

[0078] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子； $C_{1-4}$ アルキル基； $C_{1-4}$ アルコキシ基； $R^{20}-O-CO-$ （ただし、 $R^{20}$ は、 $C_{1-4}$ アルキル基を表す）が挙げられ、好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素原子である。 $R^{20}$ は、直鎖又は分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-3}$ アルキル基であり、具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ が好ましい。

[0079] 上記 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、好ましくは、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、より好ましくは、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基である。一の態様において、上記 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、置換基を有することが好ましく、別の態様において、上記 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、置換基を有しないこ

とが好ましい。

- [0080] 上記  $R^{31}$ 、 $R^{32}$  で表される 1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基における「シルセスキオキサン残基」は、シルセスキオキサンにおける  $S_i$  上の置換基が 1 つ脱離した 1 価の基であり、カゴ型構造、ハシゴ型構造、ランダム構造のいずれを有していてもよい。
- [0081] 1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基における置換基は、好ましくは、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-10}$  アルキル基；フェニル基であり、より好ましくは、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-6}$  アルキル基；フェニル基である。
- [0082] 上記シルセスキオキサン残基の置換基としての、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-10}$  アルキル基における「 $C_{1-10}$  アルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖の  $C_{1-8}$  アルキル基であり、より好ましくは、直鎖の  $C_{1-6}$  アルキル基である。
- [0083] 上記シルセスキオキサン残基の置換基としての、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-10}$  アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
- [0084] 上記シルセスキオキサン残基の置換基としての、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-10}$  アルキル基は、好ましくは、 $-CH_2-CH_2-CF_2CF_2CF_2-$  である。
- [0085] 上記 1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基における置換基としては、フェニル基、イソブチル基が好ましい。
- [0086]  $R^{f2}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基又は水素原子を表し、好ましくは、1 個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基を表す。

- [0087] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基における「 $C_{1-16}$ アルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキル基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキル基であり、特に好ましくは $C_{1-2}$ アルキル基である。
- [0088] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基である。
- [0089]  $R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表す。上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基における「 $C_{1-16}$ アルキル基」は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキル基であり、より好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキル基であり、特に好ましくは $C_{1-2}$ アルキル基である。
- [0090] 上記1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子が挙げられる。
- [0091] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基である。
- [0092]  $R^{f3}$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-5}$ アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、O Na、OK、塩素原子又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。
- [0093]  $R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表す。一の態様において、 $R^{f4}$ は水素原子であり、別の態様において、 $R^{f4}$ はフッ素原子である。
- [0094]  $R^{31}$ 、 $R^{32}$ がヨウ素原子である場合、式(1)で表される単位において、

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ が結合手に置き換えられ、かかる $R^{31}$ 、 $R^{32}$ に結合する $X^1$ が、他の芳香族環（上記 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ が、 $-X^1-(R^{f1})_r-CF_2-$ を介して結合する基以外の芳香族環であり、例えば、他の式（1）で表される単位に含まれる芳香族環）に結合していてもよい。本開示は、特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、上記構造については、以下のように考えられる。すなわち、本開示の含フッ素ポリマーの製造方法では、式（11）で表される化合物のヨウ素原子が引き抜かれて反応点となり、式（1-1）で表される単位の芳香族環に結合することで、式（1）で表される構造が得られると考えられる。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ がヨウ素原子である場合、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ に該当するヨウ素原子も同様に引き抜かれ得、他の芳香族環に結合し得ると考えられる。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で表される基の置換基にI原子が含まれる場合も同様であり、かかるI原子に結合する基が他の芳香族環に結合していてもよい。

[0095]  $R^{31}$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

[0096]  $R^{32}$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

\*は結合手を表す。

[0097] 式（1A）における炭素原子の数の合計は2以上20以下であり、好ましくは3以上15以下、さらに好ましくは4以上15以下であり得る。炭素原子の数が少ないほど、芳香族ポリマーの特性がより維持されやすく、炭素原子の数が多きほど、含フッ素有機基の特性が発揮されやすくなると考えられる。

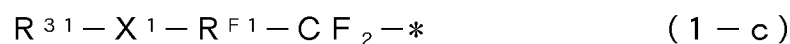
式（1B）における炭素原子の数の合計は2以上20以下であり、好ましくは3以上10以下、さらに好ましくは3以上5以下であり得る。炭素原子

の数が少ないほど、芳香族ポリマーの特性がより維持されやすく、炭素原子の数が多くなるほど、含フッ素有機基の特性が発揮されやすくなると考えられる。

式(2A)における炭素原子の数の合計は1以上20以下であり、好ましくは1以上15以下であり得る。炭素原子の数が少ないほど、芳香族ポリマーの特性がより維持されやすく、炭素原子の数が多くなるほど、含フッ素有機基の特性が発揮されやすくなると考えられる。

式(2B)における炭素原子の数の合計は1以上20以下であり、好ましくは3以上10以下、さらに好ましくは3以上5以下であり得る。炭素原子の数が少ないほど、芳香族ポリマーの特性がより維持されやすく、炭素原子の数が多くなるほど、含フッ素有機基の特性が発揮されやすくなると考えられる。

[0098] 上記式(1A)で表される $C_{2-20}$ 含フッ素有機基は、 $C_{4-20}$ フルオロアルキル基、官能基を有する $C_{2-20}$ 含フッ素有機基、又は、 $C_{4-20}$ フルオロ(ポリ)エーテル基であることが好ましい。具体的には、上記式(1A)及び式(1B)は、以下の式(1-a)、式(1-b)及び、式(1-c)及び式(1B)：



[式(1-a)、式(1-b)及び、式(1-c)及び式(1B)中、

$R^F$ は、 $-(R^f)_p-R^F-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^F$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$X^2$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$X^3$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{3-16}$ アルキレン基を表し、

$R^{31}$ は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子又は臭素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、 $*$ は結合手を表し、

式(1-a)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

式(1-b)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

式(1-c)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

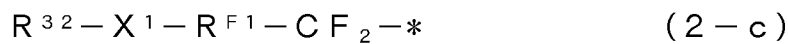
式(1B)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下である。]

から選ばれる基であることが好ましい。

[0099] 上記式(1A)で表される $C_{4-20}$ フッ素有機基が、式(1-a)で表される基であることで、含フッ素芳香族ポリマーにフルオロアルキル基に由来する特性を付与し得、上記式(1A)で表される $C_{4-20}$ フッ素有機基が、式(1-b)で表される基であることで、含フッ素芳香族ポリマーに特定の官能基に由来する特性を付与し得、上記式(1A)で表される $C_{4-20}$ フッ素有機基が、式(1-c)で表される基であることで、含フッ素芳香族ポリマーに

フルオロ（ポリ）エーテル基に由来する特性を付与し得る。

[0100] 上記式（2A）及び式（2B）で表される $C_{1-20}$ 含フッ素有機基は、 $C_{1-20}$ フルオロアルキル基、官能基を有する $C_{1-20}$ 含フッ素有機基、又は、 $C_{1-20}$ フルオロ（ポリ）エーテル基であることが好ましい。具体的には、上記式（2A）及び式（2B）は、以下の式（2-a）、式（2-b）及び、式（2-c）及び式（2B）：



[式（2-a）、式（2-b）及び式（2-c）及び式（2B）中、

$R^{f1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ（ポリ）エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$ は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子又は臭素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

pは、0又は1であり、qは、0又は1であり、rは、0又は1であり、  
\*は結合手を表し、

式(2-a)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2-b)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2-c)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり

式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる基であることが好ましい。

[0101] 上記式(2A)で表される $C_{4-20}$ フッ素有機基が、式(2-a)で表される基であることで、含フッ素芳香族ポリマーにフルオロアルキル基に由来する特性を付与し得、上記式(2A)で表される $C_{4-20}$ フッ素有機基が、式(2-b)で表される基であることで、含フッ素芳香族ポリマーに特定の官能基に由来する特性を付与し得、上記式(2A)で表される $C_{4-20}$ フッ素有機基が、式(2-c)で表される基であることで、含フッ素芳香族ポリマーにフルオロ(ポリ)エーテル基に由来する特性を付与し得る。

[0102]  $X^3$ は、上記と同意義であり、好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい直鎖又は分枝鎖の $C_{3-10}$ アルキレン基であり、より好ましくはフッ素原子及びヨウ素原子から選ばれる1種の1個又はそれ以上により置換されていてもよい直鎖又は分枝鎖の $C_{3-5}$ アルキレン基である。

[0103] 上記Aで表される脂肪族又は芳香族イミドージイル基、 $A^r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A^{10}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A^{r11}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基及び $A^{r12}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有してよい置換基；及び、 $R^{10}$ で表される置換基としての、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基における $C_{1-16}$ アルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキル基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキル基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-4}$ アルキル基であり、具体的には、 $-CH_3$

、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ であり得る。

[0104] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されている $\text{C}_{1-16}$ アルキル基は、好ましくは $\text{C}_{1-16}$ フルオロアルキル基であり、より好ましくは $\text{C}_{1-16}$ パーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $\text{C}_{1-19}$ パーフルオロアルキル基であり、いっそう好ましくは直鎖又は分枝鎖の $\text{C}_{1-5}$ パーフルオロアルキル基であり、例えば具体的に、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ であり得る。

[0105] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキル基は、一態様において、フッ素原子により置換されていない $\text{C}_{1-16}$ アルキル基であり、別の態様において、 $\text{C}_{1-16}$ フルオロアルキル基であり得る。

[0106] 上記Aで表される脂肪族又は芳香族イミドージル基、 $\text{A}_r$ で表される $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $\text{A}^{10}$ で表される $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $\text{A}_r^{11}$ で表される $\text{C}_{6-10}$ 芳香族炭化水素基及び $\text{A}_r^{12}$ で表される $\text{C}_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有しているよい置換基；及び、 $\text{R}^{10}$ で表される置換基としての、上記1個又はそれ以上の置換基を有しているよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における「 $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していなくともよく、縮合環を形成しているもよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有しているよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、好ましくは $\text{C}_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、一態様において、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基であり、別の態様において、いっそう好ましくはナフチレン基であり得る。

[0107] 上記 $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基が有しているよい置換基としては、水酸基、含フッ素有機基が挙げられる。かかる含フッ素有機基は、上記式(1A)

、式(1B)、式(2A)又は式(2B)で表される基であることが好ましく、上記式(1-a)、式(1-b)、式(1-c)、式(1B)、式(2-a)、式(2-b)及び、式(2-c)及び式(2B)のいずれかで表される基であることがより好ましい。一の態様において、上記含フッ素有機基は、上記式(1A)又は式(2A)で表される基であることが好ましく、上記式(1-a)、式(1-b)、式(1-c)、式(2-a)、式(2-b)及び式(2-c)のいずれかで表される基であることがより好ましい。

[0108] 上記Aで表される脂肪族又は芳香族イミドージル基、 $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A^{10}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A_r^{11}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基及び $A_r^{12}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有しているよい置換基；及び、 $R^{10}$ で表される置換基としての $C_{1-16}$ アルコキシ基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルコキシ基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキコキシ基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-4}$ アルコキシ基であり、具体的には、 $-O-CH_3$ 、 $-O-CH_2CH_3$ 、 $-O-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-O-CH(CH_3)_2$ 、 $-O-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-O-CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $-O-CH(CH_3)_3$ であり得る。

[0109] 上記Aで表される脂肪族又は芳香族イミドージル基、 $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A^{10}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A_r^{11}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基及び $A_r^{12}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有しているよい置換基；及び、 $R^{10}$ で表される置換基としての $C_{1-16}$ ヒドロキシアルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ ヒドロキシアルキル基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ ヒドロキシアルキル基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-4}$ ヒドロキシアルキル基であり、具体的には、 $-CH_2-OH$ 、 $-CH_2CH_2-OH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-OH$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O$

Hであり得る。

- [0110] 上記置換基としての $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、単環であっても多環であってもよい。かかる $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基が多環の場合、2以上の環は、縮環を形成していてもよく、縮環を形成していなくともよい。かかる $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、好ましくは、 $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、より好ましくは、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基であり得る。
- [0111] Aで表される脂肪族又は芳香族イミドージル基及び $A^{10}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基；ならびに $R^{10}$ で表される置換基としては、 $C_{1-16}$ アルキル基； $C_{1-16}$ フルオロアルキル基； $C_{1-16}$ アルコキシ基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が好ましく、 $C_{1-5}$ アルキル基； $C_{1-5}$ フルオロアルキル基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上がより好ましい。
- [0112]  $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基、 $A_r^{11}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基及び $A_r^{12}$ で表される $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基又は $C_{2-20}$ 含フッ素有機基； $C_{1-16}$ アルコキシ基； $C_{1-16}$ ヒドロキシアルキル基；水酸基；カルボキシル基；グリシジル基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が好ましい。
- [0113]  $R^1$ で表される $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、 $R^1$ で表される $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基としては、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基；水酸基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が好ましい。
- [0114]  $R^2$ で表される $C_{1-16}$ アルキル基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子が好ましい。
- [0115] kは、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、好ましくは0以上1以下の整数を表す。
- lは、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、好ましくは1以上3以下の整数を表す。

mは、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、好ましくは0以上3以下の整数を表す。

[0116] 式(1)で表される含フッ素芳香族ポリマーは、以下の(i)及び(ii)：

(i) kが0であって、式(1)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有すること、

(ii) kが1以上4以下であって、式(1)中に1個又はそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有すること  
のいずれかを充足する。

ただし、上記(i)の場合において、含フッ素芳香族ポリマーは、 $C_1$ 含フッ素有機基、特に $-CF_3$ を有していてもよい。

[0117] 本開示の含フッ素芳香族ポリマーは、上記 $C_{2-20}$ 含フッ素有機基又は $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有し、それが直接芳香環に結合していることで、含フッ素有機基の性質が付与され得、芳香族ポリマーの有する耐熱性をさらに向上又は高いレベルで維持しつつ、柔軟性、防汚性、摩擦特性、防汚性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優れることが期待される。

[0118] 本開示の含フッ素芳香族ポリマーにおいて、nを付して括弧で括られた単位に含まれる含フッ素有機基の個数は、各単位あたり、好ましくは1個以上、より好ましくは1~6個、さらに好ましくは1~4個であり得る。nを付して括弧で括られた単位に含まれる $C_{2-20}$ 含フッ素有機基の個数は、各単位あたり、好ましくは1個以上、より好ましくは1~2個であり得る。nを付して括弧で括られた単位に含まれる $C_1$ 含フッ素有機基(特に $-CF_3$ )の個数は、各単位あたり、好ましくは2~6個、より好ましくは2~4個、さらに好ましくは3~4個であり得る。

[0119] すなわち、含フッ素有機基は、炭化水素基や酸素原子等を介して芳香族ポリマーに導入され得るが、炭化水素基や酸素原子等を介する結合は、熱や光、酸、塩基等に弱く、導入された含フッ素有機基が容易に脱離し得る。本開

示の含フッ素芳香族ポリマーでは、含フッ素有機基が芳香環に直接結合していることで、含フッ素有機基が脱離し難く、高いレベルで耐熱性と柔軟性、防汚性、摩擦特性、撥水撥油性とを両立できると考えられる。

[0120] nは、1以上の整数を表し、好ましくは3以上2,000以下であり得、より好ましくは5以上1,000以下、さらにより好ましくは10以上1,000以下であり得る。

[0121] 式(1)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0122] 本開示において、数平均分子量は、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィにより測定でき、ポリスチレンを標準試料とした換算値を数平均分子量とし得る。

[0123] 上記式(1)は、好ましくは、以下の式(1-a)：

[化37]



[式(1-a)中、

A<sup>a</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基を表し、

A<sup>r</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

n<sub>a</sub>は、1以上の整数を表し、

式(1-a)中に1個又はそれ以上のC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される。

[0124] 式(1-a)で表される含フッ素芳香族ポリマーは、イミド-N-イル基を繰り返し単位に含み、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドであり得、これらの樹脂の特性を保ちつつ、柔軟性、他材との接着性(反応性)及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、

溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優れることが期待される。

- [0125]  $A^a$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、かかる脂肪族又は芳香族イミドージル基としては、 $A$ で表される脂肪族又は芳香族イミドージル基と同様の基が挙げられる。
- [0126]  $A^a$ としては、1個又はそれ以上のイミド環を含み、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい脂肪族又は芳香族イミドージル基が好ましく、式(A1)で表される基がより好ましく、式(A2)で表される基がさらに好ましく、式(A1-1)～(A1-19)で表される基がいっそう好ましい。
- [0127]  $A^r$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A^r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。
- [0128]  $A^r$ としては、式(Ar1)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。
- [0129] 上記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式(2A)及び式(2B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式(2A)で表される基であることが好ましい。
- [0130]  $n_a$ は、1以上の整数を表し、好ましくは3以上2,000以下であり得、より好ましくは5以上1,000以下、さらにより好ましくは10以上1,000以下であり得る。
- [0131] 式(1-a)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ま

しくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0132] 上記式(1)は、好ましくは、以下の式(1-b)：

[化38]



[式(1-b)中、

$\text{Ar}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{L}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{R}^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$\text{R}^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$n$ は、1以上の整数を表し、

式(1-b)中に1個又はそれ以上の $\text{C}_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される。

[0133] 式(1-b)で表される含フッ素芳香族ポリマーは、例えば、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル等であり得、これらの樹脂としての特性を保ちつつ、柔軟性、他材との接着性(反応性)及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優れることが期待される。

[0134]  $\text{Ar}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基

としては、 $A_r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

[0135]  $A_r^b$ としては、式(1)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。

[0136]  $L^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、上記と同意義である。 $L^b$ としては、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ が好ましい。

[0137] 上記 $C_{2-20}$ 含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式(1A)及び上記式(1B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式(1A)で表される基であることがより好ましい。

[0138]  $n_b$ は、1以上の整数を表し、好ましくは3以上2,000以下であり得、より好ましくは5以上1,000以下、さらにより好ましくは10以上1,000以下であり得る。

[0139] 式(1-b)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0140] 上記式(1-b)は、好ましくは、以下の式(1-b1)、(1-b2)、(1-b3)、(1-b4)、(1-b5)、(1-b6)又は(1-b7)：

[化39]



[式 (I-b1)、(I-b2)、(I-b3)、(I-b4)、(I-b5)、(I-b6) 又は (I-b7) 中、

Ar<sup>b</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

nbは、1以上の整数を表し、

式 (I-b1)、(I-b2)、(I-b3)、(I-b4)、(I-b5)、(I-b6) 又は (I-b7) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上のC<sub>2-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される。

[0141] 上記C<sub>2-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式 (1A) 及び式 (1B) から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式 (1A) で表される式であることがより好ましい。

[0142] 式 (I-b1) で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,00

0以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-b2)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-b3)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-b4)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-b5)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-b6)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-b7)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0143] 上記式(1)は、好ましくは、以下の式(1-c)：

[化40]



[式 (I-c) 中、

$\text{Ar}^{c1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{L}^{c1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{L}^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{Ar}^{c1}$ と $\text{Ar}^{c2}$ との組合せ、及び、 $\text{L}^{c1}$ と $\text{L}^{c2}$ との組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、一方の基が他方の基と異なる基であり、

$\text{R}^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$\text{R}^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$nc$ は、1以上の整数を表し、

式 (I-c) 中に1個又はそれ以上の $\text{C}_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

[0144] 式 (I-c) で表される含フッ素芳香族ポリマーは、例えば、ポリスルホン、ポリアミド等であり得、これらの樹脂としての特性を保ちつつ、柔軟性、他材との接着性（反応性）及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優

れることが期待される。

- [0145]  $A r^{o1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。
- [0146]  $A r^{o1}$ としては、式(A r 1)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。
- [0147]  $A r^{o2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。
- [0148]  $A r^{o2}$ としては、式(A r 1)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。
- [0149]  $L^{o1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、上記と同意義である。 $L^{o1}$ としては、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ が好ましい。

[0150]  $L^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、上記と同意義である。 $L^{c2}$ としては、 $-O-$ 、 $-CO-NR^2-$ が好ましい。

[0151] 上記 $C_{2-20}$ 含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式(1A)及び式(1B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式(1A)で表される基であることがより好ましい。

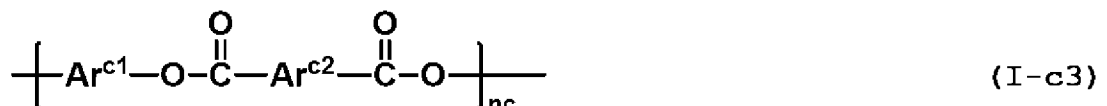
[0152] 式(1-c)において、 $Ar^{c1}$ と $Ar^{c2}$ との組合せ、及び、 $L^{c1}$ と $L^{c2}$ との組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、一方の基が他方の基と異なる基であり、好ましくは、 $L^{c1}$ と $L^{c2}$ との組合せにおいて、一方の基が他方の基と異なる基である。

[0153]  $nc$ は、1以上の整数を表し、好ましくは3以上2,000以下であり得、より好ましくは5以上1,000以下、さらにより好ましくは10以上1,000以下であり得る。

[0154] 式(1-c)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0155] 上記式(1-c)は、好ましくは、以下の式(1-c1)、(1-c2)又は(1-c3)：

[化41]



[式 (1-c 1)、(1-c 2) 又は (1-c 3) 中、

$A r^{c1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し

$A r^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$n c$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式 (1-c 1)、(1-c 2) 又は (1-c 3) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される。

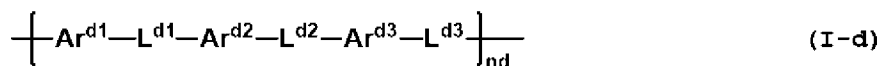
[0156] 式 (1-c 1) で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式 (1-c 2) で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式 (1-c 3) で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0157] 上記 (1) は、好ましくは、以下の式 (1-d) :

[化42]



[式 (1-d) 中、

$A r^{d1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$A r^{d2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基

を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$Ar^{d3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^{d1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{d2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{d3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$Ar^{d1}$ 、 $Ar^{d2}$ 及び $Ar^{d3}$ の組合せ、及び、 $L^{d1}$ 、 $L^{d2}$ 及び $L^{d3}$ の組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、1つの基は、他の2つの基の少なくとも一方と異なる基であり、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$n$ は、1以上の整数を表し、

式(1-d)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される。

[0158] 式(1-d)で表される含フッ素芳香族ポリマーは、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン等であり得、これらの樹脂として

の特性を保ちつつ、柔軟性、他材との接着性（反応性）及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優れることが期待される。

[0159]  $A r^{d1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

[0160]  $A r^{d1}$ としては、式（ $A r 1$ ）で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。

[0161]  $A r^{d2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

[0162]  $A r^{d2}$ としては、式（ $A r 1$ ）で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。

[0163]  $A r^{d3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい

C<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

- [0164] Ar<sup>d3</sup>としては、式(Ar1)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましい。
- [0165] L<sup>d1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>1</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記と同意義である。L<sup>d1</sup>としては、-CO-、-SO<sub>2</sub>-からなる群より選ばれる1種が好ましい。
- [0166] L<sup>d2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>1</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記と同意義である。L<sup>d2</sup>としては、-O-が好ましい。
- [0167] L<sup>d3</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>1</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記と同意義である。L<sup>d3</sup>としては、-O-が好ましい。
- [0168] 上記C<sub>2-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式(1A)及び式(1B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式(1A)で表される基であることがより好ましい。
- [0169] 式(1-d)において、Ar<sup>d1</sup>、Ar<sup>d2</sup>及びAr<sup>d3</sup>の組合せ、ならびに、L<sup>d1</sup>、L<sup>d2</sup>及びL<sup>d3</sup>の組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、1つの基は、他の2つの基の少なくとも一方と異なる基であり、好ましくは、L<sup>c1</sup>、

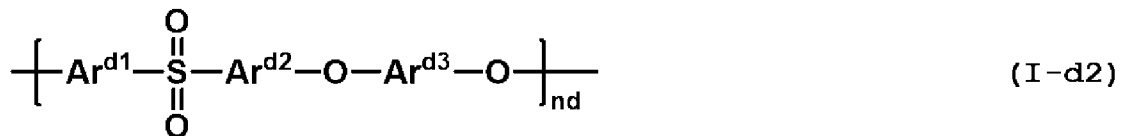
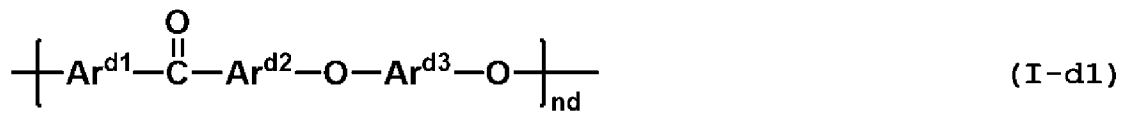
L<sup>c2</sup>及びL<sup>c3</sup>の組合せにおいて、1つの基は、他の2つの基の少なくとも一方と異なる基である。

[0170] n dは、1以上の整数を表し、好ましくは3以上2, 000以下であり得、より好ましくは5以上1, 000以下、さらにより好ましくは10以上1, 000以下であり得る。

[0171] 式(1-d)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1, 000以上1, 000, 000以下、より好ましくは2, 000以上500, 000以下、さらに好ましくは2, 000以上200, 000以下であり得る。

[0172] 上記式(1-d)は、好ましくは、以下の式(1-d1)又は(1-d2) :

[化43]



[式(1-d1)又は(1-d2)中、

A r<sup>d1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

A r<sup>d2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

A r<sup>d3</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

n dは、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式(1-d1)及び(1-d2)中に、それぞれ、1個又はそれ以上のC<sub>2-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される。

[0173] 式(1-d1)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好

ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-d2)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0174] 上記(1)は、好ましくは、以下の式(1-e)：

[化44]



[式(1-e)中、

$\text{Ar}^{e1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{L}^{e1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{L}^{e2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{L}^{e3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 及び $\text{CO}-\text{NR}^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$\text{R}^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$n_e$ は、1以上の整数を表し、

式(1-e)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される。

[0175] 式(1-e)で表される含フッ素芳香族ポリマーは、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミドであり得、これらの樹脂の特性を保ちつつ、柔軟性、他材との接着性(反応性)及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優れることが期待される。

[0176]  $A_{r^{e1}}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A_r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

[0177]  $A_{r^{e1}}$ としては、式(Ar1)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。

[0178]  $L^{e1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、上記と同意義である。 $L^{e1}$ としては、 $-CO-O-$ 、 $-O-$ 及び $CO-NH-$ からなる群より選ばれる1種が好ましい。

[0179]  $L^{e2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S$

O<sub>2</sub>−、−NR<sup>2</sup>−CO−及びCO−NR<sup>2</sup>−からなる群より選ばれる1種を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記と同意義である。L<sup>e2</sup>としては、−R<sup>1</sup>−が好ましい。

[0180] L<sup>e3</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、−R<sup>1</sup>−、−O−、−S−、−NR<sup>2</sup>−、−CO−、−CO−O−、−O−CO−、−O−CO−O−、−SO<sub>2</sub>−、−NR<sup>2</sup>−CO−及びCO−NR<sup>2</sup>−からなる群より選ばれる1種を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記と同意義である。L<sup>e3</sup>としては、−O−CO−、−O−及びNH−CO−からなる群より選ばれる1種が好ましい。

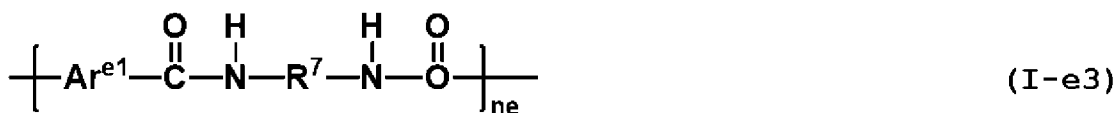
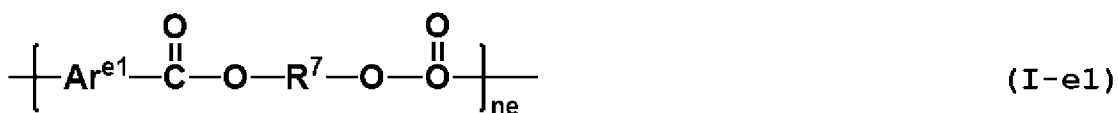
[0181] 上記C<sub>2-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式(1A)及び式(1B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式(1A)で表される基であることがより好ましい。

[0182] n<sub>e</sub>は、1以上の整数を表し、好ましくは3以上2,000以下であり得、より好ましくは5以上1,000以下、さらにより好ましくは10以上1,000以下であり得る。

[0183] 式(1-e)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0184] 上記式(1-e)は、好ましくは、以下の式(1-e1)、(1-e2)又は(1-e3)：

[化45]



[式(1-e1)、(1-e2)又は(1-e3)中、

$Ar^{e1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$R^7$ は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$ne$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式(1-e1)、(1-e2)又は(1-e3)中に、それぞれ、1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される。

[0185] 式(1-e1)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-e2)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-e3)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0186] 前記式(1)は、好ましくは、以下の式(1-g)：

[化46]



[式(1-g)中、

$Ar^g$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$mg$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$n_{g1}$  は、1以上の整数を表し、

$n_{g2}$  は、1以上の整数を表し、

式(1-g)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]で表される。

[0187] 式(1-g)で表される含フッ素芳香族ポリマーは、芳香族ポリマーと脂肪族又は脂環式基を含むポリマーとの共重合体であり得、これらの樹脂の特性を保ちつつ、柔軟性、他材との接着性(反応性)及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優れることが期待される。

[0188]  $A_{r^g}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A_r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

[0189]  $A_{r^g}$ としては、式(Ar1)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。

[0190]  $L^{g1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、上記と同意義である。 $L^{g1}$ としては、 $-R^1-$ が好ましく、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基であることがより好ましく、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基であることがさらに好ましい。

[0191]  $m_g$ は、1以上4以下の整数を表し、好ましくは1であり得る。

[0192] 上記C<sub>2-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式（1 A）及び式（1 B）から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式（1 A）で表される基であることがより好ましい。

[0193] 式（1-g）で表される含フッ素芳香族ポリマーにおいて、ng1を付して括弧で括られた単位及びng2を付して括弧で括られた単位の存在順序は特に限定されない。式（1-g）で表される含フッ素芳香族ポリマーは、ng1を付して括弧で括られた単位とng2を付して括弧で括られた単位がランダムに配置されたランダムコポリマーであってもよく、ng1を付して括弧で括られた単位からなるブロックと、ng2を付して括弧で括られた単位からなるブロックとを含む、ブロックコポリマーであってもよい。

[0194] 上記（1）は、好ましくは、以下の式（1-h）：

[化47]



[式（1-h）中、

A<sup>h</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

A<sup>r</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

L<sup>h</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>1</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表し、

R<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

R<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$n$  は、1以上の整数を表し、

式 (1-h) 中に1個又はそれ以上の  $C_{1-20}$  含フッ素有機基を有する。] で表される。

- [0195] 式 (1-h) で表される含フッ素芳香族ポリマーは、イミド-N-イル基を繰り返し単位に含むポリアミドイミドであり得、これらの樹脂の特性を保ちつつ、柔軟性、他材との接着性（反応性）及び親和性、低誘電特性、透明性、撥水撥油性、低粘着性、防汚性、溶剤溶解性、表面硬度が高いこと等、種々の特性に優れることが期待される。
- [0196]  $A^h$  は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基を表し、かかる脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基としては、 $A$  で表される脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基と同様の基が挙げられる。
- [0197]  $A^h$  としては、1個又はそれ以上のイミド環を含み、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基が好ましく、式 (A1-11) で表される基がより好ましく、式 (A2-11) で表される基がさらに好ましい。
- [0198]  $A^r$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A^r$  で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。
- [0199]  $A^r$  としては、式 (Ar1) で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、ヒドロキシフェニレン基、ヒドロキシキシリレン基、ナフチレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。
- [0200]  $L^h$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S$

O<sub>2</sub>−、−NR<sup>2</sup>−CO−及びCO−NR<sup>2</sup>−からなる群より選ばれる1種を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記と同意義である。L<sup>h</sup>としては、−NH−CO−が好ましい。

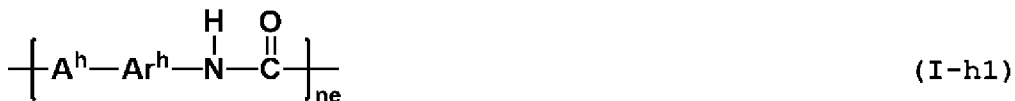
[0201] 上記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式(2A)及び式(2B)から選ばれる1種又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式(2A)で表される基であることがより好ましい。

[0202] n<sub>h</sub>は、1以上の整数を表し、好ましくは3以上2,000以下であり得、より好ましくは5以上1,000以下、さらにより好ましくは10以上1,000以下であり得る。

[0203] 式(1-h)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0204] 上記式(1-h)は、好ましくは、以下の式(1-h1)：

[化48]



[式(1-h1)中、

A<sup>h</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

Ar<sup>h</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

n<sub>h</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式(1-h1)中に、それぞれ、1個又はそれ以上のC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される。

[0205] 式(1-h1)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000

0以上500, 000以下、さらに好ましくは2, 000以上200, 000以下であり得る。

[0206] (含フッ素芳香族ポリマーの製造方法)

本開示の含フッ素芳香族ポリマーは、芳香族ポリマーに含フッ素有機基を導入することにより、含フッ素芳香族ポリマーを得ること、を含む製造方法により製造され得る(製造方法1)。また、本開示の含フッ素芳香族ポリマーは、芳香族モノマーに含フッ素基を導入して含フッ素芳香族モノマーを得ること、及び、上記含フッ素芳香族モノマーをモノマーとして用いて、含フッ素芳香族ポリマーを得ること、を含む製造方法により製造され得る(製造方法2)。

[0207] 本開示の製造方法では、含フッ素有機基を導入するための化合物として、後述する式(11)で表される化合物を用いており、多様な含フッ素有機基を導入し得る。また、本開示の製造方法では、かかる式(11)で表される化合物を用いることにより、モノマー及びポリマーのいずれにも含フッ素有機基を導入することができ、含フッ素芳香族ポリマーにおける含フッ素有機基の分布をも制御し得る。

[0208] (製造方法1)

すなわち、本開示には、以下の式(1-1)：

[化49]



[式(1-1)中、

A<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のイミド環を含み、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の有機基を表し、

A<sup>r</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

L<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>11</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>12</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>12</sup>-CO-及びCO-NR<sup>12</sup>-からなる群より選ばれる1種

を表し、

$R^{11}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^{12}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$k_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$l_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$m_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n_1$ は、1以上の整数を表し、

$n_1$ を付して括弧で括られた単位において、 $k_1$ 、 $l_1$ 及び $m_1$ を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、

式(1-1)中に1個またそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

[0209] で表される含フッ素芳香族ポリマーの製造方法であって、

以下の式(1-2)：

[化50]



[式(1-2)中、

$A^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のイミド環を含み、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の有機基を表し、

$Ar^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-}$

$1_6$  アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{3-16}$  脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基又は水素原子を表し、

$k_2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$l_2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$m_2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n_2$  は、1以上の整数を表し、

$n$  を付して括弧で括られた単位において、 $k_2$ 、 $l_2$  及び  $m_2$  を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意である。]

で表される芳香族ポリマーと、

以下の式 (11) :



[式 (11) 中、

$R^{f1}$  は、 $C_{1-20}$  含フッ素有機基を表す。]

で表される化合物とを反応させること（以下、芳香族ポリマーへの「含フッ素有機基導入反応」ともいう）を含む、製造方法も含まれる（製造方法1）

。

[0210] 上記製造方法1によれば、芳香族ポリマーを製造した後に、含フッ素有機基を導入するため、ポリマーの構造及び数平均分子量を幅広い範囲から選択することが容易になり得る。さらに同じ理由から、広く流通している入手容易な芳香族ポリマーを原料として活用することが可能であり、容易に含フッ素芳香族ポリマーを製造することが可能である。また、原料芳香族ポリマーとしては粉体やペレット状の非成型体に限定されず、板やフィルム、各種部品などの入手容易な成型品を用いることも可能である。この場合、成型品の形状を変化させることなく、その表面のみに含フッ素有機基を導入することが可能である。さらにこの製造方法においては、芳香環の複数の位置に含フッ素有機基が導入されやすい傾向にあり、形式上、ランダム共重合体の様な

組成のポリマーが製造され得る。この様なランダム共重合体様ポリマーは、その秩序性の低さから、低T<sub>g</sub>、高熱膨張（CTE）に代表される柔軟性を発現させる上で有効な分子デザインである。また一般に、この様な芳香環への含フッ素有機基の導入においては置換基効果が認められ、電子吸引性の置換基は芳香環を不活性化させる。しかしながら上記製造方法1によれば、電子吸引性の置換基を持つ不活性化芳香環に対しても、効果的に含フッ素有機基を導入することができる。

[0211] A<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、かかる脂肪族又は芳香族イミドージル基としては、Aで表される脂肪族又は芳香族イミドージル基と同様の基が挙げられる。

[0212] A<sup>1</sup>としては、1個又はそれ以上のイミド環を含み、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい脂肪族又は芳香族イミドージル基が好ましく、式（A1）で表される基がより好ましく、式（A2）で表される基がさらに好ましく、式（A1-1）～（A1-19）で表される基がいっそう好ましい。

[0213] A<sup>1</sup>で表される脂肪族又は芳香族イミドージル基は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基；C<sub>1-16</sub>アルキル基；C<sub>1-16</sub>アルコキシ基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が挙げられ、C<sub>1-16</sub>アルキル基；C<sub>1-16</sub>アルコキシ基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が好ましい。上記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式（2A）及び式（2B）から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、上記式（2-a）、式（2-b）、又は式（2-c）又は式（2B）で表される基であることがより好ましい。一の態様において、上記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、上記式（2A）で表される基であることが好ましく、上記式（2-a）、式（2-b）又は式（2-c）で表される基であることがより好ましい。

[0214] A<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、かかる脂肪族又は芳香族イミドージル基としては、Aで表さ

れる脂肪族又は芳香族イミドジイル基と同様の基が挙げられる。

[0215]  $A^2$ としては、1個又はそれ以上のイミド環を含み、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい脂肪族又は芳香族イミドジイル基が好ましく、式(A1)で表される基がより好ましく、式(A2)で表される基がさらに好ましく、式(A1-1)～(A1-19)で表される基がいっそう好ましい。

[0216]  $A^2$ で表される脂肪族又は芳香族イミドジイル基は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、 $C_{1-16}$ アルキル基； $C_{1-16}$ アルコキシ基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が挙げられる。

[0217]  $A_{r1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A_r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

[0218]  $A_{r1}$ としては、式(A<sub>r1</sub>)で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。

[0219]  $A_{r1}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、 $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられ、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基； $C_{1-16}$ アルキル基； $C_{1-16}$ アルコキシ基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が挙げられ、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基； $C_{1-16}$ アルコキシ基；及びフッ素原子が好ましい。また、上記 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基が有していてもよい2以上の置換基は、互いに結合して、上記 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基と一緒にあって、環を形成していてもよい。

[0220]  $A_{r2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を

有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、かかる基としては、 $A_r$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基と同様の基が挙げられる。

[0221]  $A_{r^2}$ としては、式( $A_{r1}$ )で表される基が好ましく、フェニレン基、キシリレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイル基から選ばれる1種がより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。

[0222]  $A_{r^2}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、 $A_r$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられ、 $C_{1-16}$ アルキル基； $C_{1-16}$ アルコキシ基；及びフッ素原子から選ばれる1種以上が挙げられ、 $C_{1-16}$ アルコキシ基；及びフッ素原子が好ましい。また、上記 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい2以上の置換基は、互いに結合して、上記 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基と一緒に、環を形成していてもよい。

[0223]  $L^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^{11}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-CO-$ 及び $CO-NR^{12}-$ からなる群より選ばれる1種を表す。

[0224]  $R^{11}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表す。

[0225] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基における「 $C_{1-16}$ アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキレン基であり、一の態様において、直鎖又は

分枝鎖のC<sub>1-3</sub>アルキレン基であり、具体的には、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり得る。

[0226] 一の態様において、上記R<sup>11</sup>は、置換基を有しないC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。別の態様において、上記R<sup>11</sup>は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。

[0227] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。一の態様において、上記R<sup>11</sup>は、好ましくは、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されているC<sub>1-16</sub>フルオロアルキレン基であり、より好ましくはC<sub>1-16</sub>パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくはC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキレン基であり、よりいっそう好ましくはC<sub>1-3</sub>パーフルオロアルキレン基である。

[0228] 上記C<sub>1-16</sub>パーフルオロアルキレン基は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-3</sub>パーフルオロアルキレン基、具体的には、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-である。

[0229] R<sup>11</sup>で表されるC<sub>1-16</sub>アルキレン基が有していてもよいその他の置換基としては、C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基が挙げられる。かかるC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、式(2A)及び式(2B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、式(2A)で表される基であることがより好ましい。

[0230] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基における「C<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、橋掛け環を形成していてもよく、橋掛け環を形成していなくともよい。また、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基において、脂環式炭化水素基の個数は1以上であり、好ましくは1以上4以下、より好

ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1又は2であり得る。かかる脂環式炭化水素基を含む2価の基、好ましくは、2価のC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、2価のC<sub>6-12</sub>脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは、シクロヘキサンジイル基、デカヒドロナフチル基、イソボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基又はアダマンチル基であり得る。

[0231] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基において、2以上の脂環式炭化水素基は、単結合又は2価の有機基を介して結合していてもよい。かかる有機基としては、直鎖状又は分枝鎖状のC<sub>1-4</sub>アルキル基が挙げられる。

[0232] R<sup>11</sup>で表される2価の脂環式炭化水素基は、一態様において、置換基を有する2価の脂環式炭化水素基であり、別の態様において、置換基を有しない2価の脂環式炭化水素基である。R<sup>11</sup>で表されるC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基としては、C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基及びフッ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。上記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、式(2A)及び式(2B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、式(2A)で表される基であることがより好ましい。

[0233] 一態様において、R<sup>11</sup>で表される2価のC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基は、好ましくは置換基を有しない2価のC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、置換基を有しない2価のC<sub>6-12</sub>脂環式炭化水素基であり得る。

[0234] 一の態様において、上記R<sup>11</sup>は、置換基を有しないC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。別の態様において、上記R<sup>11</sup>は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。さらに別の態様において、上記R<sup>11</sup>は、置換基を有しない2価のC<sub>1-16</sub>脂環式炭化水素基であり得る。

[0235] R<sup>12</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表す。

- [0236] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基における「C<sub>1-16</sub>アルキル基」は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-10</sub>アルキル基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-5</sub>アルキル基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-4</sub>アルキル基であり、具体的には、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり得る。
- [0237] 一の態様において、上記R<sup>12</sup>は、置換基を有しないC<sub>1-16</sub>アルキル基であり得る。別の態様において、上記R<sup>12</sup>は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキル基であり得る。
- [0238] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。一の態様において、上記R<sup>12</sup>は、好ましくは、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されているC<sub>1-16</sub>フルオロアルキル基であり、より好ましくはC<sub>1-16</sub>パーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくはC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキル基であり、よりいっそう好ましくはC<sub>1-4</sub>パーフルオロアルキル基であり、具体的には-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり得る。
- [0239] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基における「C<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していなくともよく、縮合環を形成していてもよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基は、好ましくはC<sub>6-10</sub>芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、一の態様において、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基であり、別の態様において、いっそう好ましくはナフチレン基であり得る。

- [0240] 上記C<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、水酸基が挙げられる。
- [0241] L<sup>1</sup>は、好ましくは-O-、-S-、-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>12</sup>-CO-及びCO-NR<sup>12</sup>-からなる群より選ばれる1種である。
- [0242] L<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>21</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>22</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>22</sup>-CO-及びCO-NR<sup>22</sup>-からなる群より選ばれる1種を表す。
- [0243] R<sup>21</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表す。
- [0244] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基における「C<sub>1-16</sub>アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-10</sub>アルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-5</sub>アルキレン基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-3</sub>アルキレン基であり、具体的には、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり得る。
- [0245] 一の態様において、上記R<sup>21</sup>で表されるアルキレン基は、置換基を有しないC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。別の態様において、上記R<sup>21</sup>で表されるアルキレン基は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。
- [0246] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。一の態様において、上記R<sup>11</sup>は、好ましくは、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されているC<sub>1-16</sub>フルオロアルキレン基であり、より好ましくはC<sub>1-16</sub>パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくはC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキレン基であり、よりいっそう好ましくはC<sub>1-3</sub>パーフルオロアルキレン基である。

- [0247] 上記C<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキレン基は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-3</sub>パーフルオロアルキレン基、具体的には、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-である。
- [0248] R<sup>21</sup>で表されるC<sub>1-6</sub>アルキレン基が有していてもよいその他の置換基としては、C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基が挙げられる。かかるC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、式(2A)及び式(2B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、式(2A)で表される基であることがより好ましい。
- [0249] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基における「C<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、橋掛け環を形成していてもよく、橋掛け環を形成していなくともよい。また、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基において、脂環式炭化水素基の個数は1以上であり、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1又は2であり得る。かかる脂環式炭化水素基を含む2価の基、好ましくは、2価のC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、2価のC<sub>6-12</sub>脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは、シクロヘキサンジイル基、デカヒドロナフチル基、イソボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基又はアダマンチル基であり得る。
- [0250] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基において、2以上の脂環式炭化水素基は、単結合又は2価の有機基を介して結合していてもよい。かかる有機基としては、直鎖状又は分枝鎖状のC<sub>1-4</sub>アルキル基が挙げられる。
- [0251] R<sup>21</sup>で表される2価の脂環式炭化水素基は、一態様において、置換基を有する2価の脂環式炭化水素基であり、別の態様において、置換基を有しない

2価の脂環式炭化水素基である。R<sup>11</sup>で表されるC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい置換基としては、C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基及びフッ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。上記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、フッ素原子を含む有機基であり、式(2A)及び式(2B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であることが好ましく、式(2A)で表される基であることがより好ましい。

[0252] 一態様において、R<sup>21</sup>で表される2価のC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基は、好ましくは置換基を有しない2価のC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、置換基を有しない2価のC<sub>6-12</sub>脂環式炭化水素基であり得る。

[0253] 一の態様において、上記R<sup>21</sup>は、置換基を有しないC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。別の態様において、上記R<sup>21</sup>は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキレン基であり得る。さらに別の態様において、上記R<sup>21</sup>は、置換基を有しない2価のC<sub>1-16</sub>脂環式炭化水素基であり得る。

[0254] R<sup>22</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表す。

[0255] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基における「C<sub>1-16</sub>アルキル基」は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-10</sub>アルキル基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-5</sub>アルキル基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-4</sub>アルキル基であり、具体的には、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり得る。

[0256] 一の態様において、上記R<sup>22</sup>は、置換基を有しないC<sub>1-16</sub>アルキル基であり得る。別の態様において、上記R<sup>22</sup>は、置換基を有するC<sub>1-16</sub>アルキル基であり得る。

[0257] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。一の態様にお

いて、上記 $R^{22}$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されている $C_{1-16}$ フルオロアルキル基であり、より好ましくは $C_{1-16}$ パーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは $C_{1-6}$ パーフルオロアルキル基であり、よりいっそう好ましくは $C_{1-4}$ パーフルオロアルキル基であり、具体的には、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_3)_3$ であり得る。

[0258] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における「 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していなくともよく、縮合環を形成していてもよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、好ましくは $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、一態様において、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基であり、別の態様において、いっそう好ましくはナフチレン基であり得る。

[0259] 上記 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、水酸基が挙げられる。

[0260]  $L^2$ は、好ましくは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{22}-CO-$ 及び $CO-NR^{22}-$ からなる群より選ばれる1種である。

[0261]  $k_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、好ましくは0以上1以下の整数を表す。

$l_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、好ましくは1以上3以下の整数を表す。

$m_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、好ましくは0以上3以下の整数を表す。

$k_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

好ましくは0以上1以下の整数を表す。

$l_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、好ましくは1以上3以下の整数を表す。

$m_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、好ましくは0以上3以下の整数を表す。

[0262]  $n_1$ は、1以上の整数を表し、好ましくは5以上2,000以下であり得、より好ましくは10以上1,000以下であり得る。

$n_2$ は、1以上の整数を表し、好ましくは5以上2,000以下であり得、より好ましくは10以上1,000以下であり得る。

[0263] 式(1-1)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

式(1-2)で表される含フッ素芳香族ポリマーの数平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは2,000以上200,000以下であり得る。

[0264]  $R^{f1}$ は、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を表す。かかる $C_{1-20}$ 含フッ素有機基は、フッ素原子を含む $C_{1-20}$ 有機基であり、好ましくは式(2A)及び式(2B)から選ばれる1又はそれ以上で表される基であり、より好ましくは式(2-a)、式(2-b)及び、式(2-c)及び式(2B)で表される基であり得る。一の態様において、かかる $C_{1-20}$ 含フッ素有機基は、フッ素原子を含む $C_{1-20}$ 有機基であり、好ましくは式(2A)で表される基であり、より好ましくは式(2-a)、式(2-b)及び式(2-c)で表される基であり得る。

[0265] 上記式(11)で表される化合物の物質質量と芳香族ポリマーに含まれる全芳香環の物質質量との比(式(11)で表される化合物の物質質量を全芳香環の物質質量で除した値)は、好ましくは、0.01以上、より好ましくは0.0

2以上10以下、さらに好ましくは0.05以上5以下、いっそう好ましくは0.05以上3以下であり得る。

[0266] (製造方法1：芳香族ポリマーへの含フッ素有機基導入反応)

上記の反応は、光照射下で実施してよい。かかる光照射は、好ましくは紫外線照射であり、300～400nmの波長、例えば350～380nmの波長の光を照射することにより行われ得る。

[0267] かかる光照射に用いられる光源としては、特に限定されないが、LED、水銀ランプ、キセノンランプ、UVランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯、太陽光、室内光等が挙げられ、好ましくはLEDが用いられる。

[0268] 上記の反応は、好ましくは、塩基性化合物、触媒、一電子還元剤又はラジカル発生剤を用いて行うことができる。

[0269] 上記塩基性化合物としては、例えば、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 等の無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチレンジアミン、ピロリジン、ピリジン、コリジン、アンモニア、ジメチルアミン、DBU等のアミン化合物、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリアリールホスフィン類、二置換ホスフィン類等が挙げられ、好ましくは $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ が用いられる。

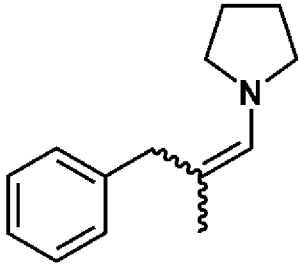
[0270] 上記触媒としては、遷移金属錯体、有機色素化合物、及びエナミン化合物が挙げられる。

[0271] 上記遷移金属錯体が有する中心金属種の例としては、コバルト、ルテニウム、ロジウム、レニウム、イリジウム、亜鉛、ニッケル、パラジウム、オスミウム、及び白金が挙げられる。

[0272] 上記有機色素化合物の例としては、ローズベンガル、エリスロシン、エオシン(例：エオシンB、エオシンY)、アクリフラビン、リポフラビン、チオニン、フェノキサジン、及びフェノチアジンが挙げられる。

[0273] 上記エナミン化合物は

[化51]



で表される構造であり、アルデヒド類

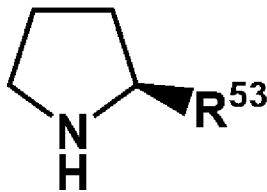
[化52]



[式中、 $R^{51}$ は、フェニル基又はベンジル基であり、 $R^{52}$ は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。]

及びピロリジン類

[化53]



[式中、 $R^{53}$ は、水素原子又はビス（3，4-ジメトキシフェニル）メトキシメチル基である。]

の反応により発生する化学種である。予め合成したエナミン化合物を添加してもよいし、アルデヒドとピロール類を直接加えて、反応系中で触媒を発生させてもよい。

[0274] 上記アルデヒド類としては、例えば、3-フェニル-2-メチルプロパナール、2-フェニルプロパナール、ジフェニルアセトアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等が挙げられる。

[0275] 上記ピロリジン類としては、例えば、ピロリジン、(S)-2-[3,4-ビス（ジメトキシフェニル）メトキシメチル]ピロリジン等が挙げられる

。

[0276] 上記一電子還元剤としては、例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸リチウム、亜ジチオン酸ナトリウム、亜ジチオン酸カリウム、亜ジチオン酸セシウム、ヨウ化銅（Ⅰ）、臭化銅（Ⅰ）、塩化銅（Ⅰ）、トリエチルアミン、トリブチルアミン、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラブチルホスホニウムヨード、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、亜鉛粉末、インジウム粉末、マグネシウム粉末等が挙げられ、好ましくはチオ硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、ヨウ化銅（Ⅰ）、又は臭化銅（Ⅰ）であり、特に好ましくはチオ硫酸ナトリウム、又は亜ジチオン酸ナトリウムである。

。

[0277] 上記ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物、無機過酸化物、有機アゾ化合物等が挙げられ、好ましくは有機過酸化物が用いられる。下記に限定されるものではないが、例えば、有機過酸化物としては過酸化ベンゾイル、無機過酸化物としてはカリウムパーサルファイト、有機アゾ化合物としてはアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等が挙げられる。

[0278] 上記の反応は、好ましくは溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン（HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>）、炭素数5～12のパーフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン及びパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン）；ポリフルオロ芳香族炭化水素（例えば、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>（例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AC-6000）、1,1,2,2,3,3,4-ヘptaフルオロシクロペンタン（例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオローラ（登録商標）H）；ヒドロフルオロエーテル（HFE）（例えば、パーフルオロプロピルメチルエーテル（C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCH<sub>3</sub>）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標）7000）、パーフルオロブチルメチルエーテル（C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>）（例え

ば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標）7100）、パーフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標）7200）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（ $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標）7300）などのアルキルパーフルオロアルキルエーテル（パーフルオロアルキル基及びアルキル基は直鎖又は分枝状であってよい）、あるいは $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AE-3000）芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン）；スルホン系溶媒（例えば、ジメチルスルホン、スルフォラン）；エーテル系溶媒（例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン、4-メチルテトラヒドロピラン、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム）；アセトニトリル；ニトロメタン；アミド系溶媒（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン）；エステル系溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル）；ケトン系溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）等が挙げられる。

[0279] 上記の反応における反応温度は、好ましくは $0\sim 60^{\circ}C$ 、より好ましくは $10\sim 40^{\circ}C$ 、例えば室温であり得る。上記の反応における反応時間は、例えば、 $1\sim 72$ 時間、好ましくは $12\sim 48$ 時間であり得る。

[0280]（製造方法1：芳香族ポリマーの製造）

上記式（1-2）で表される芳香族ポリマーは、芳香族モノマーの重合により製造され得、市販品を用いてもよい。

[0281] 上記芳香族モノマーとしては、芳香族環を含み、活性水素原子を有する基を2個以上有する化合物が挙げられ、好ましくは、以下の式（111）：



[式（111）中、

$A r^3$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$R^4$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、フッ素原子又は塩素原子を表す。]

で表される芳香族モノマーが挙げられる。

[0282]  $A r^3$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表す。

[0283] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基における「 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していてもよく、縮合環を形成していなくともよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基に含まれる芳香族炭化水素基の個数は、1以上であり、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1又は2であり得る。また、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基において、2以上の環は、単結合又は2価の有機基を介して結合していてもよい。上記 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基が有していてもよい2以上の置換基は、互いに結合して、上記 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基と一緒にあって、環を形成していてもよい。

[0284]  $A r^3$ は、好ましくは、上記式 ( $A r 1$ ) で表される基であり、より好ましくは、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、3, 3'-ジメチルビフェニレン基、2, 2'-ジメチルビフェニレン基、2, 2'-ジメトキシビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラエチルビフェニレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基であり、より好ましくは

、フェニレン基、キシリレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基である。

[0285] R<sup>4</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-OH、-NH<sub>2</sub>、フッ素原子又は塩素原子を表し、好ましくは-OH又はNH<sub>2</sub>であり得る。一態様において、2つのR<sup>4</sup>は互いに相違し、例えば、1つのR<sup>4</sup>が-OHであり、1つのR<sup>4</sup>がフッ素原子であり得る。別の態様において、2つのR<sup>4</sup>は同一の基であり得る。

[0286] 上記式(1-2)で表される芳香族ポリマーは、芳香族モノマーと、第2のモノマーとを反応させることにより製造されてもよい。

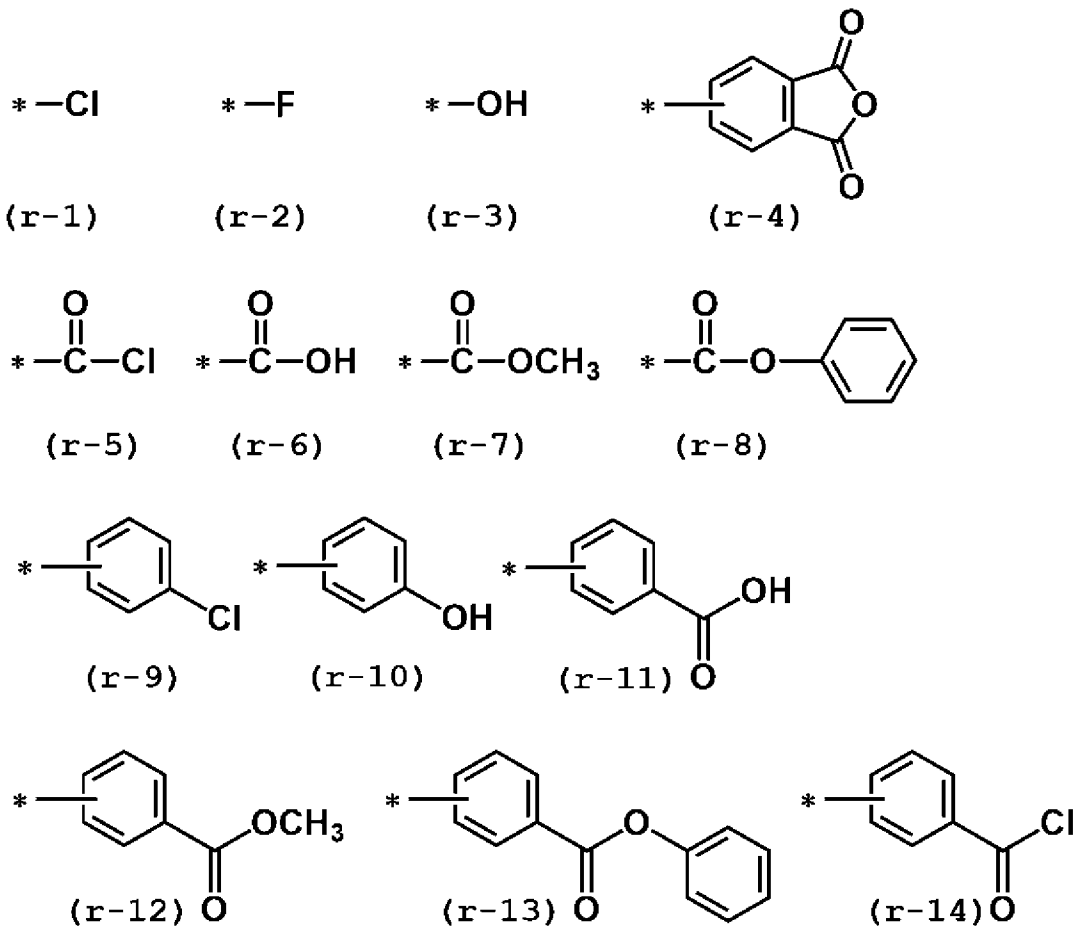
[0287] かかる第2のモノマーとしては、式(111)で表される芳香族モノマーと反応し得るモノマーが挙げられ、1分子中に、アミノ基又は水酸基と反応し得る基を2個以上有するモノマーが好ましい。かかるモノマーとしては、例えば、以下の式(1V)：



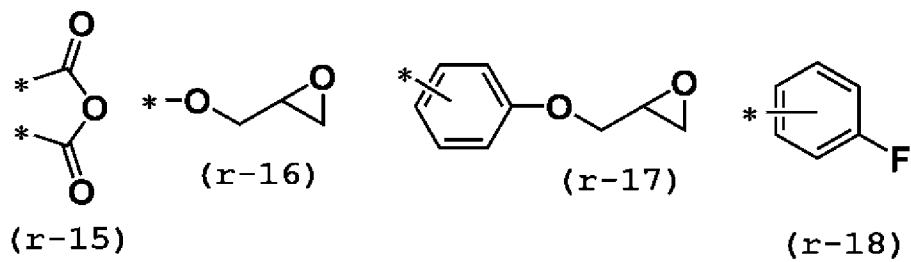
[式(1V)中、

R<sup>5</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、以下の式(r-1)~(r-18)：

[化54]



[化55]

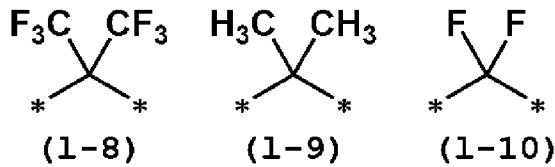
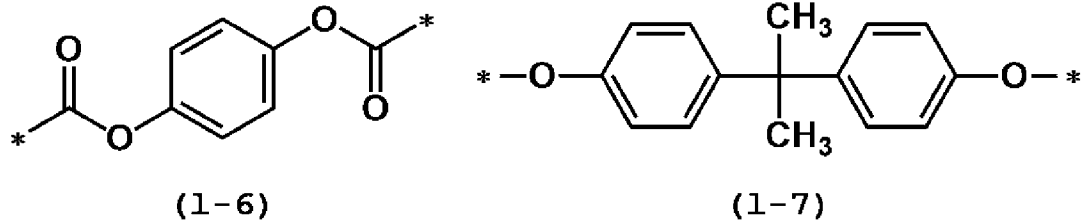
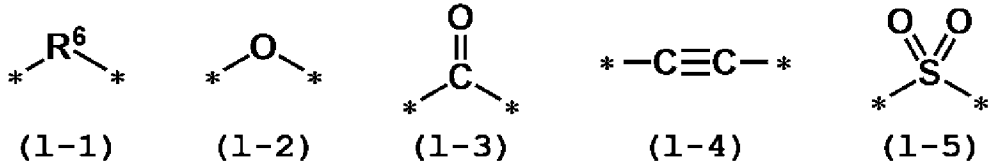


[式 (r-1) ~ (r-18) 中、\*は結合手を表す。]

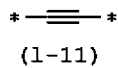
から選ばれる1種を表し、

L<sup>10</sup>は、以下の式 (l-1) ~ (l-11) :

[化56]



[化57]

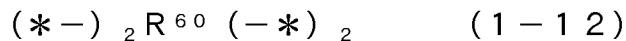


[式(1-1)～(1-11)中、 $R^6$ は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、又は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、\*は結合手を表す。]

から選ばれる1種を表す。]

で表される化合物が挙げられる。

式(IV)において、 $R^5$ が2価の基である場合、 $L^{10}$ は4価の基であり得、例えば、以下の式：



で表される基であり得る ( $R^{60}$ は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルカンテトライル基、又は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい4価の $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表す)。

[0288]  $R^6$ は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$

アルキレン基、又は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表す。

[0289] 上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基における「 $C_{1-16}$ アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-10}$ アルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-5}$ アルキレン基であり、一の態様において、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-3}$ アルキレン基であり、具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ であり得る。

[0290] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。一の態様において、上記 $R^6$ は、好ましくは、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されている $C_{1-16}$ フルオロアルキレン基であり、より好ましくは $C_{1-16}$ パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは $C_{1-6}$ パーフルオロアルキレン基であり、よりいっそう好ましくは $C_{1-3}$ パーフルオロアルキレン基である。別の態様において、上記 $R^6$ は、フッ素原子により置換されていない $C_{1-16}$ アルキレン基であり得る。

[0291] 上記 $C_{1-16}$ パーフルオロアルキレン基は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-6}$ パーフルオロアルキレン基であり、より好ましくは、直鎖又は分枝鎖の $C_{1-3}$ パーフルオロアルキレン基、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$ である。

[0292] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基における「 $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していてもよく、縮合環を形成していなくともよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基に含まれる芳香族炭化水素基の個数は、1個以上であり、好ましくは1個以上4個以下、より好ましくは1個以上3個以下、さらに好ましくは1個又は2個であり得る。

かかる芳香族炭化水素基は、好ましくは $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニレン基、トリレン基、キシリレン基又はナフチレン基であり、いっそう好ましくはフェニレン基、トリレン基又はキシリレン基であり得る。

[0293] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基において、2以上の芳香族炭化水素基は、単結合又は有機基を介して結合していてもよい。かかる有機基としては、直鎖状又は分枝鎖状の $C_{1-4}$ アルキル基が挙げられる。

[0294] 上記 $R^6$ で表される芳香族炭化水素基を含む2価の基は、好ましくは、上記式(A r 1)で表される基であり、より好ましくは、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、3, 3'-ジメチルビフェニレン基、2, 2'-ジメチルビフェニレン基、2, 2'-ジメトキシビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラエチルビフェニレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基であり、さらに好ましくは、フェニレン基、キシリレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基である。

[0295] 上記式(IV)で表される化合物としては、例えば、 $R^5$ が式(r-1)、(r-2)及び(r-9)のいずれかで表される基であり、 $L^{10}$ が式(1-3)で表される基である化合物； $R^5$ が式(r-3)及び(r-10)のいずれかで表される基であり、 $L^{10}$ が、式(1-1)、(1-4)、(1-7)、(1-8)及び(1-9)のいずれかで表される基である化合物； $R^5$ が式(r-3)、(r-5)、(r-6)、(r-7)、(r-8)、(r-10)、(r-11)、(r-12)、(r-13)及び(r-14)のい

れかで表される基であり、 $L^{10}$ が式(1-1)、(1-4)及び(1-7)、(1-8)、(1-9)及び(1-10)のいずれかで表される基である化合物； $R^5$ が式(r-4)で表される基であり、 $L^{10}$ が式(1-1)～(1-7)のいずれかで表される基である化合物； $R^5$ が式(r-15)で表される基であり、 $L^{10}$ が式(1-12)で表される化合物； $R^5$ が式(r-17)で表される基であり、 $L^{10}$ が式(1-9)で表される化合物； $R^5$ が式(r-18)で表される基であり、 $L^{10}$ が式(1-3)、(1-5)、(1-8)、(1-10)で表される化合物；が好ましい。

[0296] 上記第2のモノマーは、上記芳香族モノマー1モルに対して、好ましくは0.1モル以上10モル以下、より好ましくは0.2モル以上5モル以下、さらに好ましくは0.5モル以上2モル以下であり得る。

[0297] 上記芳香族モノマーをモノマーとして用いる反応及び上記芳香族モノマーと上記第2のモノマーの反応は、公知の方法により実施され得る。

[0298] (製造方法2)

また、本開示には、以下の式(1-1)：

[化58]



[式(1-1)中、

$A^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のイミド環を含み、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の有機基を表し、

$Ar^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^{11}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-CO-$ 及び $CO-NR^{12}-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^{11}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-}$

$1_6$  脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^{12}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$k_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$l_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$m_1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n_1$ は、1以上の整数を表し、

$n_1$ を付して括弧で括られた単位において、 $k_1$ 、 $l_1$ 及び $m_1$ を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、及び、

式(1-1)中に、1個又はそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する]で表される含フッ素芳香族ポリマーの製造方法であって、

芳香族モノマーと、以下の式(11)：



[式(11)中、 $R^{f1}$ は、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を表す。]

で表される化合物とを反応させて、含フッ素芳香族モノマーを得ること(以下、芳香族モノマーへの「含フッ素有機基導入反応」ともいう)、及び、

前記含フッ素芳香族モノマーをモノマーとして用いて、含フッ素芳香族ポリマーを得ること(以下、「含フッ素芳香族ポリマーの重合反応」ともいう)を含む、製造方法も含まれる(製造方法2)。

[0299] 上記製造方法2によれば、モノマーの段階で、含フッ素有機基を導入するため、得られる含フッ素芳香族ポリマーにおける含フッ素有機基の結合位置が明瞭であり、より秩序だった主鎖構造をデザインすることが可能である。これは例えば結晶性、高T<sub>g</sub>、低CTEの特性を強める上で有効な製造方法となり得る。また、含フッ素有機基の分布密度が高く、より含フッ素有機基の特性が反映された含フッ素芳香族ポリマーを得ることが容易になり得る。一方、必要に応じてフッ素非含モノマーを共重合させることにより、含フッ素有機基の分布密度を所望の範囲まで低減及び/又は制御することも可能で

ある。

[0300]  $A^1$ 、 $Ar^1$ 、 $L^1$ 、 $k^1$ 、 $l^1$ 、 $m^1$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{f1}$ は上記と同意義である。

[0301] 上記芳香族モノマーとしては、芳香族環を含み、活性水素原子を有する基を2個以上有する化合物が挙げられ、より好ましくは、芳香族環を含み、水酸基(−OH)及びアミノ基(−NH<sub>2</sub>)から選ばれる1種の基を2個以上有する化合物が挙げられ、より好ましくは、上記式(III)で表される芳香族モノマーが挙げられる。

[0302] 上記含フッ素芳香族モノマーをモノマーとして用いて、含フッ素芳香族ポリマーを得る際、上記含フッ素芳香族モノマーと第2のモノマーとを反応させてもよい。かかる第2のモノマーとしては、式(III)で表される芳香族モノマーと反応し得るモノマーが挙げられ、1分子中に、アミノ基又は水酸基と反応し得る基を2個以上有するモノマーが好ましい。かかるモノマーとしては、上記式(IV)で表される化合物が挙げられる。

[0303] 上記第2のモノマーは、上記含フッ素芳香族モノマー1モルに対して、好ましくは0.1モル以上10モル以下、より好ましくは0.2モル以上5モル以下、さらに好ましくは0.5モル以上2モル以下であり得る。

[0304] (製造方法2：芳香族モノマーへの含フッ素有機基導入反応)

芳香族モノマーと式(III)で表される化合物との反応において、式(III)で表される化合物は、芳香族モノマー1モルに対して、好ましくは0.01モル以上、より好ましくは0.02モル以上10モル以下、さらに好ましくは0.05モル以上5モル以下であり得る。

[0305] 芳香族モノマーと式(III)で表される化合物との反応は、光照射下で実施してよい。かかる光照射は、好ましくは紫外線照射であり、300~400nmの波長、例えば350~380nmの波長の光を照射することにより行われる。

[0306] かかる光照射に用いられる光源としては、特に限定されないが、LED、水銀ランプ、キセノンランプ、UVランプ、ハロゲンランプ等が挙げられ、

好ましくはLEDが用いられる。

[0307] 上記の反応は、好ましくは、塩基性化合物、触媒、一電子還元剤、又はラジカル発生剤を用いて行うことができる。かかる塩基性化合物、触媒、一電子還元剤、又はラジカル発生剤としては、製造方法1で上記した化合物をいずれも用いることができる。

[0308] 上記の反応は、好ましくは溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、製造方法1で上記した溶媒をいずれも用いることができる。

[0309] 上記の反応における反応温度は、好ましくは0～60℃、より好ましくは10～40℃、例えば室温であり得る。上記の反応における反応時間は、例えば、1～72時間、好ましくは12～48時間であり得る。

[0310] (製造方法2：芳香族ポリマーの重合反応)

上記含フッ素芳香族モノマーをモノマーとして用いる反応は、芳香族モノマーをモノマーとして用いる反応を実施する方法として公知の方法により実施され得る。また、上記含フッ素芳香族モノマーと上記第2のモノマーとの反応は、上記芳香族モノマーと第2のモノマーとの反応を実施する方法として公知の方法により実施され得る。

[0311] かかる反応において、反応溶媒としては、製造方法1において説明した反応溶媒を使用できる。溶媒の種類及び使用量は、用いる含フッ素芳香族モノマー及び第2のモノマーに応じ、適宜決定してよい。

[0312] (含フッ素芳香族モノマー)

本開示には、下記の式(III-1)：



[式(III-1)中、

$A^{r31}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

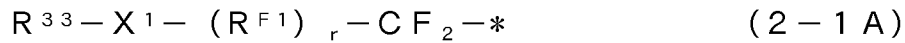
$R^{41}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、グリシジルオキシ基、フッ素原子又は塩素原子を表し、

式(III-1)中に、1個又はそれ以上の $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を有す

る。]

で表され、

前記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、以下の式(2-1A)及び式(2B)：



[式(2-1A)及び式(2B)中、

R<sup>f1</sup>は、-(R<sup>f</sup>)<sub>p</sub>-R<sup>f</sup>-(O)<sub>q</sub>-を表し、

R<sup>f</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>f</sup>は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

X<sup>1</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基又は単結合を表し、

R<sup>33</sup>は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f2</sup>、-OR<sup>f2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f3</sup>、-CR<sup>f4</sup>=CR<sup>f4</sup><sub>2</sub>、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

R<sup>f2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基又は水素原子を表し、

R<sup>f3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

R<sup>f4</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

pは、0又は1であり、qは、0又は1であり、rは、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式(2-1A)又は式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる1又はそれ以上で表される、含フッ素芳香族モノマーも含まれる。

- [0313] かかる含フッ素芳香族モノマーを用いて、含フッ素芳香族ポリマーを製造することができる。かかる含フッ素芳香族モノマーを用いることで、得られる含フッ素芳香族ポリマーにおける含フッ素有機基の結合位置を明瞭にすることができ、より秩序だった主鎖構造をデザインすることが可能である。これは例えば結晶性、高T<sub>g</sub>、低CTEの特性を強める上で有効な製造方法となり得る。また、かかる含フッ素芳香族モノマーを用いることで、含フッ素有機基の分布密度が高く、より含フッ素有機基の特性が反映された含フッ素芳香族ポリマーを得ることが容易になり得る。一方、必要に応じてフッ素非含モノマーを共重合させることにより、含フッ素有機基の分布密度を所望の範囲まで低減・制御することも可能である。
- [0314] X<sup>1</sup>、R<sup>F1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、p、q及びrは、上記と同意義である。
- [0315] A<sub>r</sub><sup>31</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表す。
- [0316] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基における「C<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基」は、単環であっても多環であってもよく、多環の場合、2以上の環は、縮合環を形成していてもよく、縮合環を形成していなくともよい。上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基に含まれる芳香族炭化水素基の個数は、1以上であり、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1又は2であり得る。また、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基において、2以上の環は、単結合又は2価の有機基を介して結合していてもよい。
- [0317] A<sub>r</sub><sup>31</sup>は、好ましくは、上記式(A<sub>r</sub>1)で表される基であり、より好ましくは、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基、1,1-ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4,4'-ジイ

ル基であり、より好ましくは、フェニレン基、キシリレン基、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 1-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基又はオキシビスフェニル-4, 4'-ジイル基である。

[0318]  $R^{41}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、グリシジルオキシ基、フッ素原子又は塩素原子を表し、好ましくは $-OH$ 又は $NH_2$ であり得る。一態様において、2つの $R^{41}$ は互いに相違し、例えば、1つの $R^{41}$ が $-OH$ であり、1つの $R^{41}$ がフッ素原子であり得る。別の態様において、2つの $R^{41}$ は同一の基であり得る。

[0319]  $R^{33}$ は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

[0320] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基における置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子； $C_{1-4}$ アルキル基； $C_{1-4}$ アルコキシ基； $R^{20}-O-CO-$ （ただし、 $R^{20}$ は、 $C_{1-4}$ アルキル基を表す）が挙げられ、好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素原子である。 $R^{20}$ は、直鎖又は分枝鎖であってよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖の $C_{1-3}$ アルキル基であり、具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ が好ましい。

[0321] 上記 $R^{33}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、好ましくは、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基であり、より好ましくは、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素基である。一の態様において、上記 $R^{33}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、置換基を有することが好ましく、別の態様において、上記 $R^{33}$ で表される $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基は、置換基を有しないことが好ましい。

[0322] 上記 $R^{33}$ で表される1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセ

スキオキサン残基における「シルセスキオキサン残基」は、シルセスキオキサンにおけるS i上の置換基が1つ脱離した1価の基であり、カゴ型構造、ハシゴ型構造、ランダム構造のいずれを有していてもよい。

[0323] 1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基における置換基は、好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-10</sub>アルキル基；フェニル基であり、より好ましくは、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-6</sub>アルキル基；フェニル基である。

[0324] 上記シルセスキオキサン残基の置換基としての、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-10</sub>アルキル基における「C<sub>1-10</sub>アルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC<sub>1-8</sub>アルキル基であり、より好ましくは、直鎖のC<sub>1-6</sub>アルキル基である。

[0325] 上記シルセスキオキサン残基の置換基としての、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-10</sub>アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0326] 上記シルセスキオキサン残基の置換基としての、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-10</sub>アルキル基は、好ましくは、 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{—I}$ である。

[0327] 上記1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基における置換基としては、フェニル基、イソブチル基が好ましい。

[0328] R<sup>33</sup>がヨウ素原子である場合、式(2-1A)で表される単位において、R<sup>33</sup>が結合手に置き換えられ、かかるR<sup>33</sup>に結合するX<sup>1</sup>が、他の含フッ素芳香族モノマーの芳香族環に結合していてもよい。本開示は、特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、上記構造については、以下のように考えられる。すなわち、本開示の含フッ素芳香族モノマーを製造する際、式(2-1A)で表される単位にヨウ素原子が結合した化合物のヨウ素原子が引き

抜かれて反応点となり、芳香族モノマーの芳香族環に結合することで、式 (1-1) で表される含フッ素芳香族モノマーが得られると考えられる。 $R^{33}$  がヨウ素原子である場合、 $R^{33}$  に該当するヨウ素原子も同様に引き抜かれ得、他の芳香族環に結合し得ると考えられる。 $R^{33}$  で表される基の置換基に  $I$  原子が含まれる場合も同様であり、かかる  $I$  原子に結合する基が他の芳香族環に結合していてもよい。

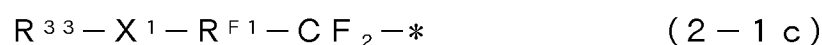
[0329]  $R^{33}$  は、好ましくは、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

\*は結合手を表す。

[0330] 式 (2-1A) における炭素数の合計は1以上20以下であり、好ましくは1以上15以下であり得る。

式 (2B) における炭素数の合計は1以上20以下であり、好ましくは1以上15以下であり得る。

[0331] 上記式 (2-1A) 及び式 (2B) で表される  $C_{1-20}$  含フッ素有機基は、 $C_{1-20}$  フルオロアルキル基、官能基を有する  $C_{1-20}$  含フッ素有機基、又は、 $C_{1-20}$  フルオロ (ポリ) エーテル基であることが好ましい。具体的には、上記式 (2-1A) 及び式 (2B) は、以下の式 (2-1a)、式 (2-1b)、及び式 (2-1c) 及び式 (2B) :



[式 (2-1a)、式 (2-1b) 及び、式 (2-1c) 及び式 (2B) 中、

、

$R^{f1}$  は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$  を表し、

$R^f$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ（ポリ）エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{33}$ は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子又は臭素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、 $*$ は結合手を表し、

式(2-1a)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2-1b)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2-1c)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる基であることが好ましい。

[0332] 上記含フッ素芳香族モノマーに含まれる含フッ素有機基の個数は、1個以上であり、好ましくは1個以上8個以下、より好ましくは1個以上4個以下、さらに好ましくは1個以上3個以下であり得る。また、上記含フッ素芳香族モノマーに含まれる含フッ素有機基の個数は、上記含フッ素芳香族モノマーに含まれる芳香族環1個あたり、好ましくは1個以上4個以下、より好ましくは1個以上2個以下であり得る。一態様において、上記含フッ素有機基が $C_1$ 含フッ素有機基（特に $-CF_3$ ）である場合、その個数は、各単位あたり、好ましくは2~6個、より好ましくは2~4個、さらに好ましくは3~

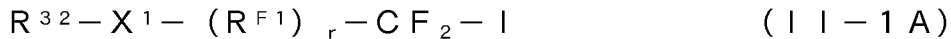
4個であり得る。

また、かかる芳香族環において、含フッ素有機基の置換位置は、 $R^{41}$ に対してオルト位であることが好ましい。

[0333] (物品)

基材と、該基材の表面に、表面処理剤より形成された層とを含み、  
前記基材が、芳香族ポリマーを含み、

前記表面処理剤が、以下の式 (I I - 1 A) 及び式 (I I - 1 B) :



[式 (I I - 1 A) 及び式 (I I - 1 B) 中、

$R^{f1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

\*は結合手を表し、  
式(11-1A)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、  
式(11-1B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]  
から選ばれる1又はそれ以上で表される化合物を含む、物品も、本開示の技術的範囲に含まれる。

[0334] 本開示の物品は、芳香族ポリマーを含む基材上に、含フッ素有機基が付与されているため、芳香族ポリマーの有する耐熱性をさらに向上しつつ、柔軟性、防汚性、摩擦特性、防汚性、撥水撥油性をさらに備えることが期待される。

[0335] 上記基材は、芳香族ポリマーを含むものであればよい。かかる芳香族ポリマーとしては、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、クレゾール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド酸等の芳香族環を含む樹脂が挙げられる。

[0336] 上記基材は、芳香族ポリマーのみから構成されるものであってもよく、芳香族ポリマーとその他の材料を組み合わせたものであってもよい。かかるその他の材料としては、ガラス、その他の樹脂、金属（アルミニウム、銅、鉄等の金属単体又はかかる金属単体を含む合金）、セラミックス、半導体（シリコン、ゲルマニウム等）、毛皮、皮革、木材、紙、陶磁器、石材、布地等の任意の適切な材料を含み得る。

[0337] 上記基材は、粉末、膜、板、フィルム、ペレット、成型体（各種部品等）、繊維（糸、織物、不織布）等の形態であってよい。また、上記表面処理剤により層を形成すべき基材の表面領域は、基材表面の少なくとも一部であればよく、製造すべき物品の用途及び具体的仕様等に応じて適宜決定され得る。例えば、成型体の表面の一部のみに含フッ素有機基を導入することが可能である。

[0338] 上記表面処理剤は、上記式(11-1A)及び式(11-1B)から選ば

れる1又はそれ以上で表される化合物を含み、好ましくは、上記式(11-1A)で表される化合物を含む。一態様において、上記表面処理剤は、上記式(11-1A)及び式(11-1B)から選ばれる1又はそれ以上で表される化合物に加えて、塩基性化合物、触媒、一電子還元剤、ラジカル発生剤、溶媒等をさらに含んでもよい。かかる塩基性化合物、触媒、一電子還元剤、ラジカル発生剤、溶媒としては、製造方法1において説明した化合物と同様の化合物を用いることができる。

[0339] (物品の製造方法)

本開示の物品の製造方法は、上記基材と上記表面処理剤とを反応させて、上記基材の表面に層を形成することを含み、上記基材は、芳香族ポリマーを含み、上記表面処理剤は、上記式(11-1A)及び式(11-1B)から選ばれる1又はそれ以上で表される化合物を含み、好ましくは、上記式(11-1A)で表される化合物を含む。

[0340] 本開示の物品の製造方法によれば、芳香族ポリマーを含む基材上に、含フッ素有機基を付与するため、芳香族ポリマーの有する耐熱性をさらに向上又は維持しつつ、柔軟性、防汚性、摩擦特性、防汚性、撥水撥油性をさらに付与できることが期待される。

[0341] 上記の反応は、光照射下で実施してよい。かかる光照射は、好ましくは紫外線照射であり、300~400nmの波長、例えば350nmから380nmの波長の光を照射することにより行われ得る。かかる光照射に用いられる光源としては、製造方法1において説明した光源を使用できる。

[0342] 上記の反応における反応温度は、好ましくは0~60℃、より好ましくは10~40℃、例えば室温であり得る。また、上記の反応における反応時間は、例えば、1~72時間、好ましくは12~48時間であり得る。

[0343] 上記物品の製造方法は、上記基材の表面の層を形成した後、未反応の表面処理剤及び/又は副生成物を除去すること、をさらに含んでもよい。未反応の表面処理剤及び/又は副生成物の除去は、洗浄又は乾燥から選ばれる1種以上により実施され得る。未反応の表面処理剤及び/又は副生成物を除

去した物品も本開示の物品の技術的範囲に含まれる。

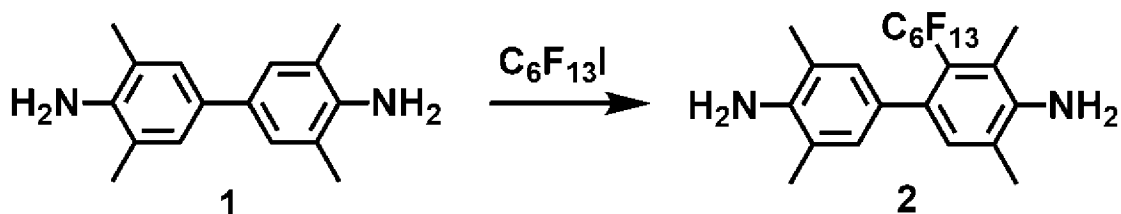
## 実施例

[0344] 以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0345] (実施例 1)

3, 3', 5, 5' -テトラメチルベンジジン (1) (0.3 mmol) のジクロロメタン溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (5 当量)、チオ硫酸ナトリウム水溶液を 5 当量 (水 2 mL)、炭酸セシウムを 3 当量添加し、365 nm LED による光照射を 48 時間行った。反応終了後、分液操作を行った後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行った結果、目的のジアミン化合物 (2) を 32% の単離収率で得た。

[化59]



化合物 2 のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  6.82 (s, 1H), 6.75 (s, 2H), 3.75 (s, 2H), 3.54 (s, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.17 (s, 6H)

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

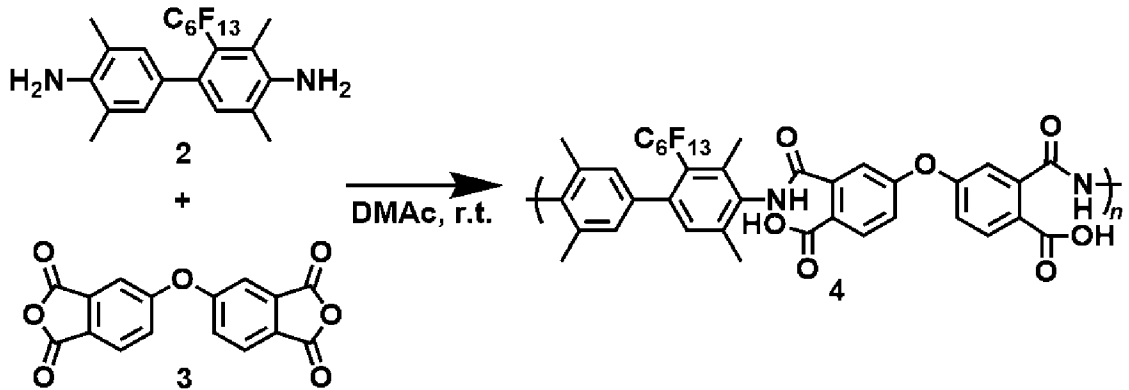
$\delta$  -81.29 (s, 3F), -95.18 (s, 2F), -118.13 (s, 2F), -122.34 (s, 2F), -123.20 (s, 2F), -126.65 (s, 2F)

[0346] (実施例 2)

ジアミンモノマー (2) (58.9 mg, 0.11 mmol) のジメチルアセトアミド溶液 (0.23 mL) に対して 4, 4' -オキシジフタル酸無水物 (3) を 1 当量添加し、室温下で 1 時間攪拌を行った。その結果、粘性溶液が得られ、NMR 及び GPC 測定から、数平均分子量  $1.3 \times 10^3$ 、分

子量分布 1.2 のポリアミド酸 (4) が得られたことが分かった。

[化60]



化合物 4 のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  8.09 – 7.57 (6H, m), 7.18 (1H, s), 7.08 (2H, s), 2.33 (3H, s), 2.20 (3H, s), 2.18 (6H, s).

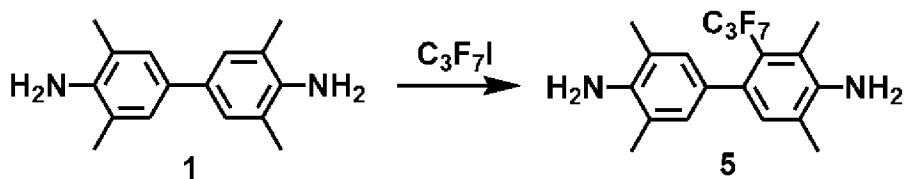
$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  -81.1 (3F, s), -96.1 (2F, s), -117.9 (2F, s), -122.2 (2F, s), -123.0 (2F, s), -126.4 (2F, s).

[0347] (実施例 3)

3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン(1) (0.3 mmol) のジクロロメタン溶液 (2.5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル (5 当量)、チオ硫酸ナトリウム水溶液を 5 当量 (水 2 mL)、炭酸セシウムを 3 当量添加し、365 nm LED による光照射を 48 時間行った。反応終了後、分液操作を行った後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行った結果、目的のジアミン化合物 (5) が 35% の単離収率で得た。

[化61]



化合物 5 のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  6.82 (s, 1H), 6.75 (s, 2H), 3.75 (s, 2H), 3.56 (s, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.17 (s, 6H)

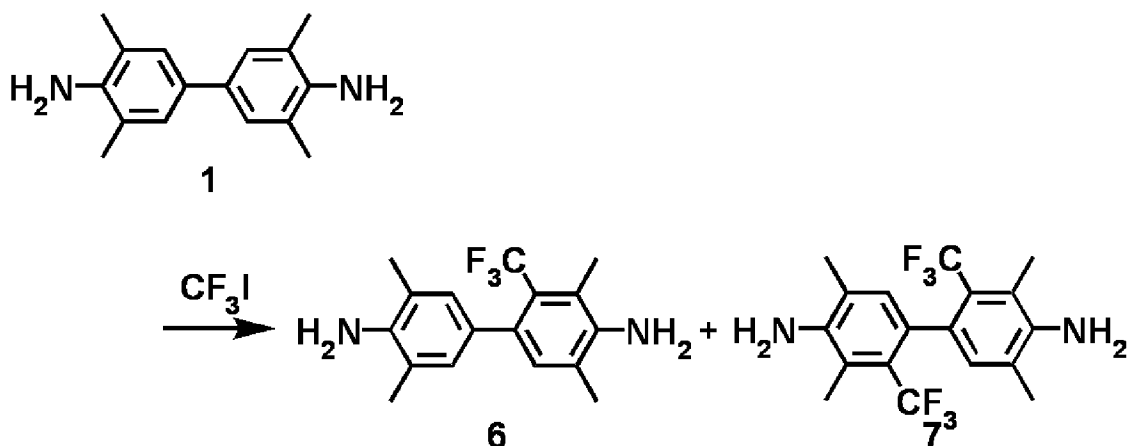
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  -80.67 (s, 3F), -95.73 (s, 2F), -122.34 (s, 2F)

[0348] (実施例4)

3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン (1) (0.3 mmol) のジクロロメタン溶液 (2.5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル (5当量)、チオ硫酸ナトリウム水溶液を5当量 (水2 mL)、炭酸セシウムを3当量添加し、365 nm LEDによる光照射を48時間行った。反応終了後、分液操作を行った後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行った結果、目的のジアミン化合物 (6) が39%、化合物 (7) が7%の単離収率でそれぞれ得た。

[化62]



化合物6のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  6.85 (1H, s), 6.83 (2H, s), 3.69 (4H, br s), 2.30 (3H, s), 2.30 (3H, s), 2.19 (6H, s).

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  = -51.2 (3F, s).

化合物7のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  6.68 (2H, s), 3.69 (4H, br s), 2.29 (6H, s), 2.18 (6H, s).

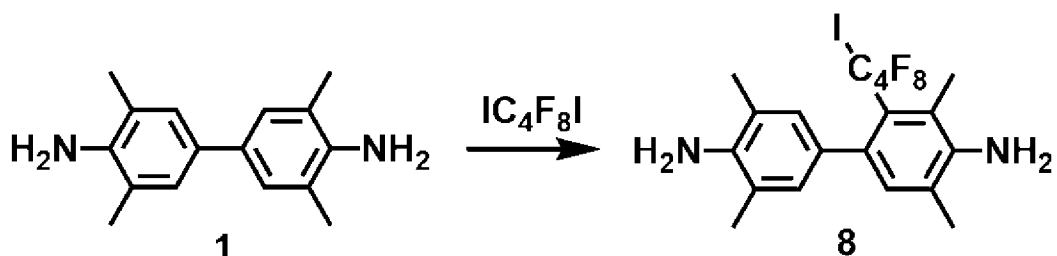
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  -52.9 (6F, s).

[0349] (実施例5)

3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン (1) (0.3 mmol) のジクロロメタン溶液 (2.5 mL) に対し、1, 4-ジヨードペルフルオロブタンを5当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液を5当量 (水2 mL)、炭酸セシウムを3当量添加し、365 nm LEDによる光照射を48時間行った。反応終了後、分液操作を行った後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行った結果、目的のジアミン化合物 (8) が13%の単離収率で得た。

[化63]



化合物8のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  6.81 (1H, s), 6.74 (2H, s), 3.74 (2H, br s), 3.54 (2H, br s), 2.26 (3H, s), 2.18 (3H, s), 2.20 (6H, s).

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

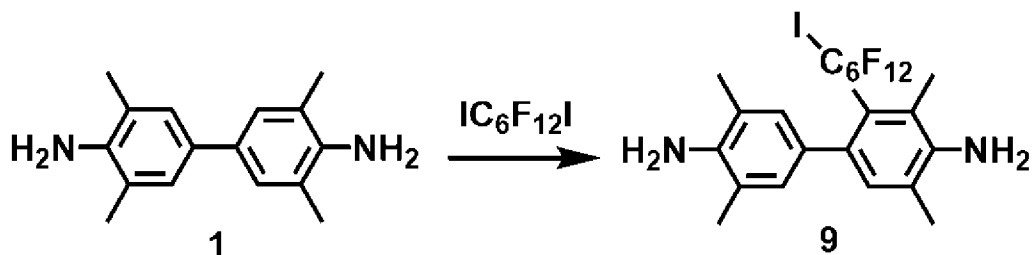
$\delta$  -58.1 (2F, s), -95.1 (2F, s), -113.1 (2F, s), -117.1 (2F, s).

[0350] (実施例6)

3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン (1) (0.3 mmol) のジクロロメタン溶液 (2.5 mL) に対し、1, 6-ジヨードペルフルオロヘキサンを5当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液を5当量 (水2 mL)、炭酸セシウムを3当量添加し、365 nm LEDによる光照射を48時間行っ

た。反応終了後、分液操作を行った後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行った結果、目的のジアミン化合物（9）を14%の単離収率で得た。

[化64]



化合物9のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  6.82 (1H, s), 6.75 (2H, s), 3.75 (2H, br s), 3.54 (2H, br s), 2.27 (3H, s), 2.19 (3H, s), 2.17 (6H, s).

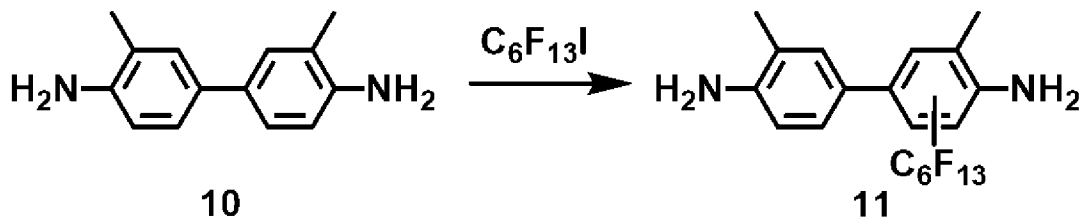
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  -59.1 (2F, s), -95.1 (2F, s), -113.5 (2F, s), -118.0 (2F, s), -121.3 (2F, s), -123.9 (2F, s).

[0351] (実施例7)

3, 3'-テトラメチルベンジジン（10）のジクロロメタン溶液（2 mL）に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを1当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液（2 mL）を5当量、炭酸セシウムを3当量添加し、365 nm LEDによる光照射を24時間行った。その結果、目的のジアミン化合物（11）を12%の単離収率で得た。

[化65]



化合物11のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  7.52 – 6.62 (5H, m), 4.20 (2H, br s), 3.48 (2H, br s), 2.32 (3H, s), 2.17 (3H, s).

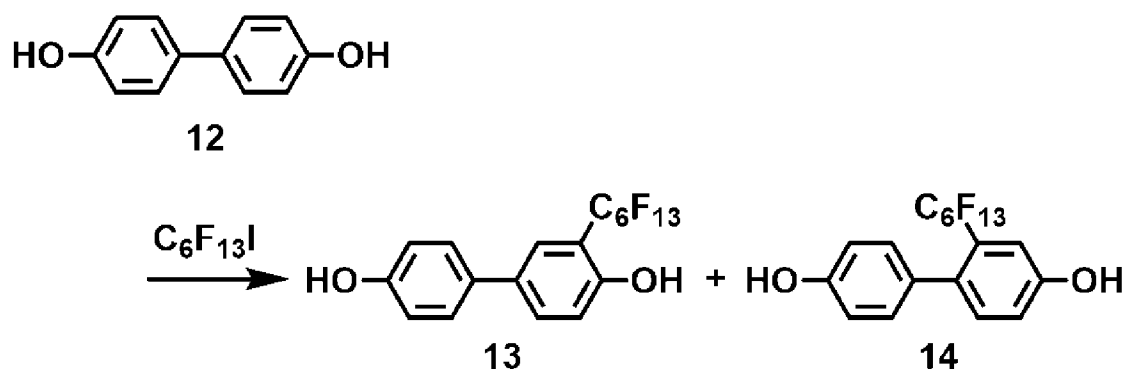
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  -81.17 (3F, s), -108.27 (2F, s), -122.0 (4F, s), -123.1 (2F, s), -126.5 (2F, s).

[0352] (実施例 8)

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (12) (0.2 mmol) のアセトニトリル (5 mL) / 水 (1 mL) 混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを 6 当量、フロキシニン B (20 mol%)、アスコルビン酸 (4 当量)、炭酸セシウム (3.5 当量) を添加し、アルゴン雰囲気下、白色 LED による光照射を 24 時間行った。NMR 分析の結果、目的のジヒドロキシモノマー (13) が 67%、(14) が 14% の収率で生成していることが分かった。

[化66]



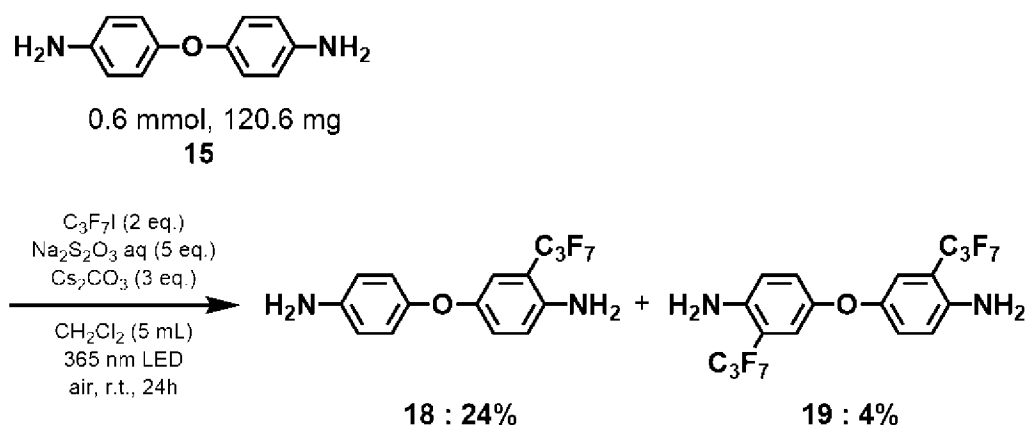
[0353] (実施例 9)

4, 4'-ジアミノジフェニルフェニルエーテル (15) (0.6 mmol) に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを 5 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液を 5 当量 (4 mL)、炭酸セシウムを 3 当量添加し、365 nm による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対してカラムクロマトグラフィーによる精製を行ったところ、ペルフルオロヘキシル基が 1 つ導入された化合物 (16) を 4%、2 つ導入された化合物 (17) を 30%、3 つ導入された化合物 (18) を 22% の単離収率でそれぞれ得た。



溶液を5当量（4 mL）、炭酸セシウムを3当量添加し、365 nmによる光照射を24時間行った。得られた反応混合物に対してNMR分析を行ったところ、ペルフルオロプロピル基が1つ導入された化合物（18）が24%、2つ導入された化合物（19）が4%のNMR収率で生成していることを確認した。

[化68]



化合物18のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  6.97 (dd, 2H,  $J = 8.9, 3.0$  Hz), 6.93 (d, 2H,  $J = 2.8$  Hz), 6.70 (d, 2H,  $J = 9.2$  Hz), 4.10 (s, 4H)

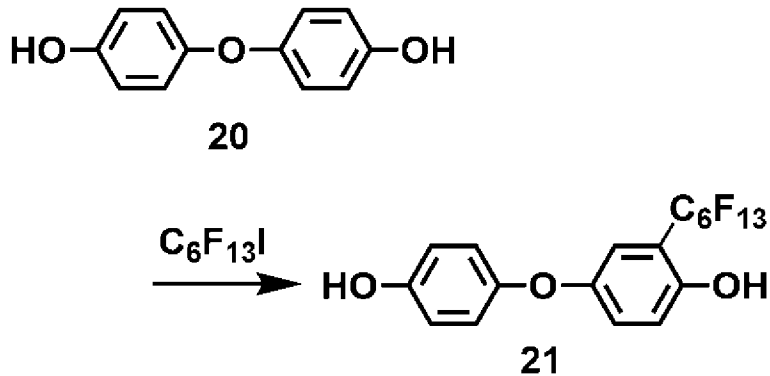
$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  -80.70 (s, 6F), -110.36 (s, 4F), -126.92 (s, 4F)

[0355] (実施例11)

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル（20）のアセトニトリル（5 mL）／水（1 mL）混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを1当量、フロキシシンB（20 mol%）、アスコルビン酸（4当量）、炭酸セシウム（2.5当量）を添加し、アルゴン雰囲気下、白色LEDによる光照射を24時間行った。NMR分析の結果、目的のジヒドロキシモノマー（21）を21%の収率で合成できたことが分かった。

[化69]



化合物 21 のスペクトル

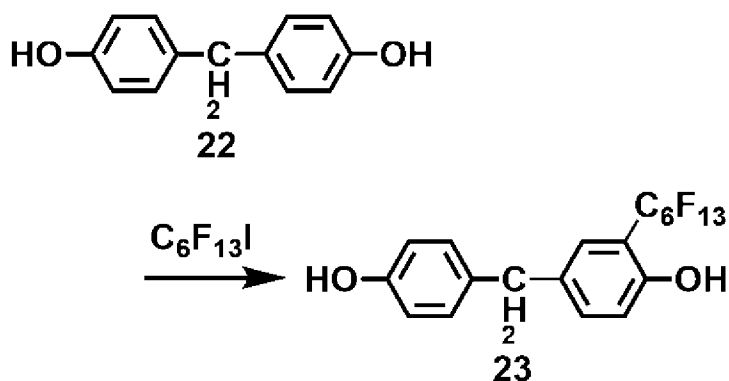
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta$  7.81 (s, 1H), 7.54–7.53 (m, 2H), 7.33–7.32 (m, 2H), 7.20–7.18 (m, 1H), 7.14 (s, 1H), 3.96 (s, 1H), 3.91 (s, 1H)

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta$  -79.8 (s, 3F), -106.2 (s, 2F), -120.0 (s, 2F), -120.6 (s, 2F), -121.6 (s, 2F), -125.0 (s, 2F)

[0356] (実施例 12)

4, 4'-メチレンジフェノール (22) のアセトニトリル (5 mL) / 水 (1 mL) 混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを 1 当量、フロキシニン B (20 mol%)、アスコルビン酸 (4 当量)、炭酸セシウム (2.5 当量) を添加し、アルゴン雰囲気下、白色 LED による光照射を 24 時間行った。NMR 分析の結果、目的のジヒドロキシモノマー (23) を 12% の収率で合成できたことが分かった。

[化70]



化合物 23 のスペクトル

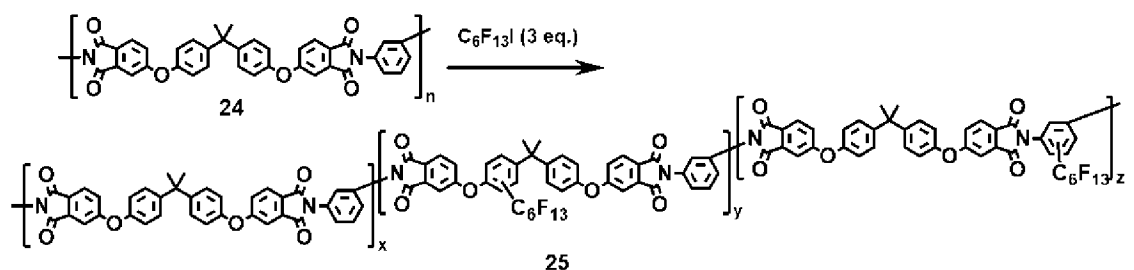
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta$  7.73 (m, 1H), 7.24–7.23 (m, 2H), 7.01–6.99 (m, 1H), 6.92–6.90 (m, 2H), 6.71–6.70 (m, 1H), 3.87 (s, 1H), 3.81 (s, 1H), 2.05–2.04 (m, 2H)

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta$  -79.4 (s, 3F), -106.3 (s, 2F), -119.8 (s, 2F), -120.2 (s, 2F), -124.5 (s, 2F)

[0357] (実施例 13)

大気下、ポリエーテルイミド (24) (芳香環の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 1.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.64$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシル 3 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 5 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 3 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再度行った。その結果、全ベンゼン環中の 26 mol% に  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  基が導入され、フッ素含有率が 32 重量% である目的のポリマー (25) ( $M_n = 1.4 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.90$ ) が単離収率 78% で得られた。ただし、下記式中、X、Y 及び z を付して括弧で括られた単位の存在順序は任意である。

[化71]



化合物 26 のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 8.24 (br), 7.91 (br), 7.64 (br), 7.51 (br), 7.43 (br), 7.34 (br), 7.07 (br), 1.75 (br)

$^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = -81.3 (3F, br), -108.6 (2F, br), -120.4 (2

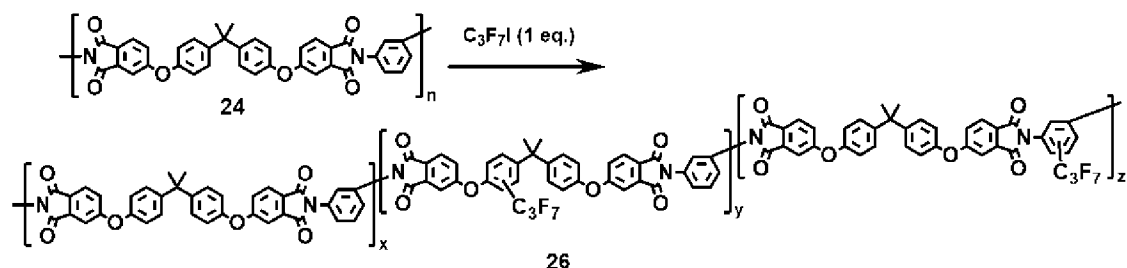
F, br), -121.1 (2F, br), -122.2 (2F, br), -123.2 (2F, br), -126.6 (2F, br)

[0358] (実施例 14)

大気下、ポリエーテルイミド (24) (芳香環の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 1.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.64$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル 3 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 5 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 3 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。

その結果、全ベンゼン環中の 18 mol% に  $C_3F_7$  基が導入され、フッ素含有率が 16 重量% である目的のポリマー (26) ( $M_n = 1.7 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.36$ ) が単離収率 70% で得られた。ただし、下記式中、X、Y 及び z を付して括弧で括られた単位の存在順序は任意である。なお、原料ポリマー (24) はアセトン及びアセトニトリルに完全に不溶であったが、生成したポリマー (26) はアセトン及びアセトニトリルに一部可溶であり、ペルフルオロプロピル基の導入によって溶剤溶解性が改善されたことを確認した。

[化72]



化合物 26 のスペクトル

$^1H$  NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.20$  (br), 7.87 (br), 7.64 (br), 7.63 (br), 7.50 (br), 7.42 (br), 7.26 (br), 7.02 (br), 1.75 (br)

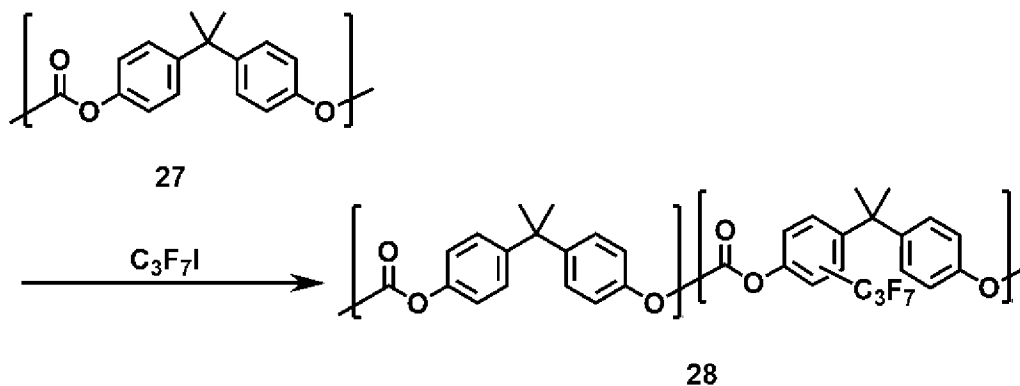
$^{19}\text{F}$  NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -80.4$  (3F, br),  $-80.6$  (3F, br),  $-109.5$  (2F, br),  $-124.6$  (2F, br),  $-125.6$  (2F, br),  $-126.3$  (2F, br)

[0359] (実施例 15)

大気下、ポリカーボネート (27) (芳香環の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 2.3 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.26$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル 1 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 5 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。

その結果、全ベンゼン環中の 6 mol% に  $\text{C}_3\text{F}_7$  基が導入され目的のポリマー (28) ( $M_n = 3.1 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.16$ ) が得られたことを確認した。

[化73]



化合物 28 のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.26$  (br),  $7.18$  (br),  $1.70$  (br)

$^{19}\text{F}$  NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -80.5$  (3F, br),  $-110.0$  (2F, br),  $-126.5$  (2F, br)

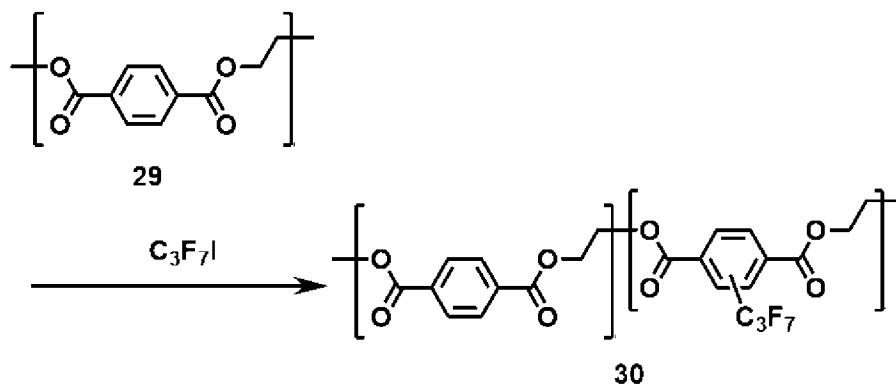
[0360] (実施例 16)

大気下、ポリエチレンテレフタレート (29) (芳香環の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 2.0 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.46$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル 1 当量、チオ硫酸ナトリ

ウム水溶液 5 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 16 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。

その結果、全ベンゼン環中の 20 mol% に  $C_3F_7$  基が導入され目的のポリマー (30) ( $M_n = 1.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 3.10$ ) が単離収率 72% で得られたことを確認した。

[化74]



化合物 30 のスペクトル

$^1H$  NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.28$  (br),  $8.10$  (br),  $4.69$  (br),  $1.93$  (br),  $1.67$  (br),  $1.18$  (br)

$^{19}F$  NMR (471MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -80.5$  (3F, br),  $-106.4$  (3F, br),  $-124.3$  (2F, br)

[0361] (実施例 17)

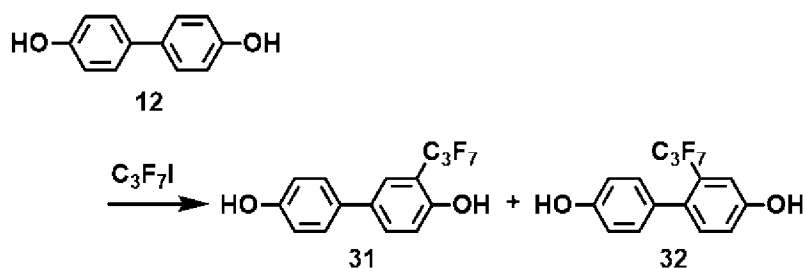
シャーレに水 (0.5 mL)、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (0.5 mL) を加えて 2 つの液層を形成させた。続いて、ポリカーボネートのシート (アズワン製: 63-508476、2 センチ角、厚さ 1 mm) をこの二層の間に浮かせ、上方より 365 nm LED を照射し、表面反応を 30 分を行った。光反応終了後のフィルムを取り出し、メタノールで洗浄した。洗浄後のフィルム表面 (LED 光源に近い上方側の面) の対水接触角値は  $44^\circ$  から  $102^\circ$  まで大幅に向上していた。この結果から、ペルフルオロヘキシル基が導入され、その骨格由来の撥水性がフィルム表面に付与されたことを確認し

た。

[0362] (実施例 18)

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (12) (0.2 mmol) のアセトニトリル (5 mL) / 水 (1 mL) 混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピルを6当量、フロキシシンB (20 mol%)、アスコルビン酸 (4当量)、炭酸セシウム (2.5当量) を添加し、アルゴン雰囲気下、白色LEDによる光照射を24時間行った。NMR分析の結果、目的のジヒドロキシモノマー (31) を30%、(32) を3%の収率で合成できたことが分かった。

[化75]



化合物 31 のスペクトル

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CH<sub>3</sub>CN) δ 7.27 (s, 1H), 7.43–7.42 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.05–7.04 (m, 2H), 7.03 (s, 1H), 6.88–6.86 (m, 1H), 4.61 (s, 1H), 4.54 (s, 1H)

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CH<sub>3</sub>CN) δ -79.0 (s, 3F), -107.2 (s, 2F), -124.2 (s, 2F)

化合物 32 のスペクトル

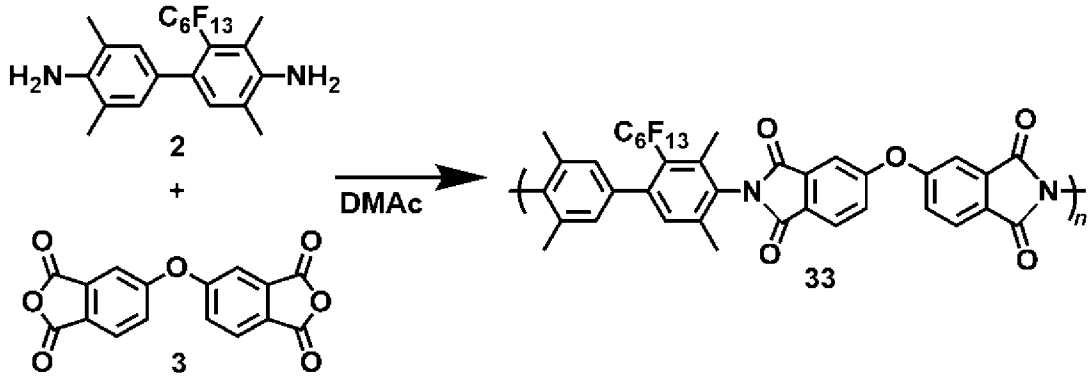
<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CH<sub>3</sub>CN) δ -79.0 (s, 3F), -106.4 (s, 2F), -120.4 (s, 2F)

[0363] (実施例 19)

ジアミンモノマー (2) (0.26 mmol) のジメチルアセトアミド溶液 (20重量%) に対して4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (3) を1当量添加し、50℃で50時間、続いて80℃に昇温して14時間、続いて1

10℃に昇温して24時間、続いて140℃に昇温して24時間加熱撹拌を行った。再沈殿による精製を行った結果、数平均分子量 $5.5 \times 10^3$ 、分子量分布1.7のポリイミド(33)が単離収率69%で得られた。

[化76]



化合物33 (ポリイミド) のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 8.09 - 7.57$  (6H, m), 7.18 (1H, s), 7.08 (2H, s), 2.33 (3H, s), 2.20 (3H, s), 2.18 (6H, s).

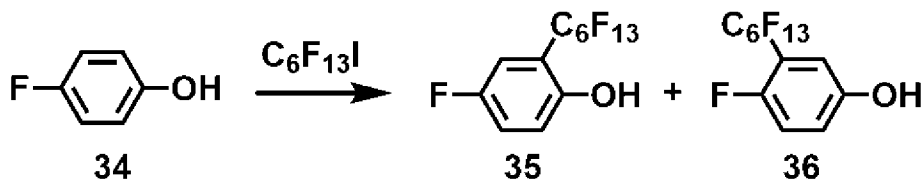
$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = -81.1$  (3F, s),  $-96.1$  (2F, s),  $-117.9$  (2F, s),  $-122.2$  (2F, s),  $-123.0$  (2F, s),  $-126.4$  (2F, s).

[0364] (実施例20)

4-フルオロフェノール(34) (0.2 mmol) のアセトニトリル (5 mL) / 水 (1 mL) 混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを6当量、フロキシシンB (20 mol%)、アスコルビン酸 (4当量)、炭酸セシウム (2.5当量) を添加し、アルゴン雰囲気下、白色LEDによる照射を24時間行った。NMR分析の結果、目的のAB型モノマー(35)が30%、(36)が8%の収率で生成していることが分かった。

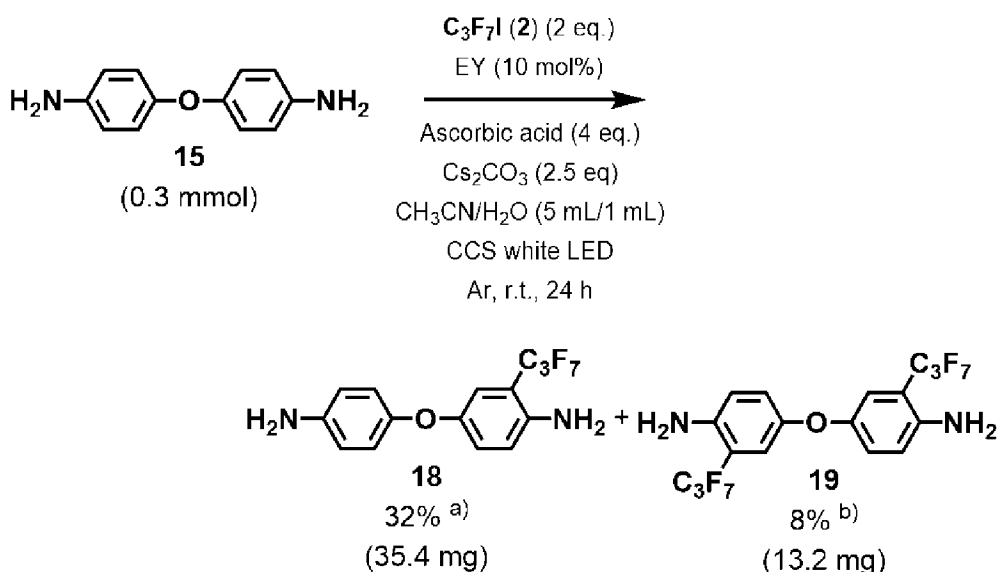
[化77]



## [0365] (実施例 2 1)

アルゴン雰囲気下、4, 4'-オキシジアニリン (15, 0.3 mmol) の CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (5 mL/1 mL) 溶液に対し、ヨウ化ヘプタフルオロプロピルを 2 当量、エオシン Y-2Na を 10 mol%、アスコルビン酸を 4 当量、炭酸セシウムを 2.5 当量添加し、凍結脱気後、室温で白色 LED による光照射と攪拌を 24 時間行った。得られた反応混合物をカラムクロマトグラフィーで精製した結果、一置換体 (18) を 32%、二置換体 (19) を 8% の単離収率で得た。

## [化78]

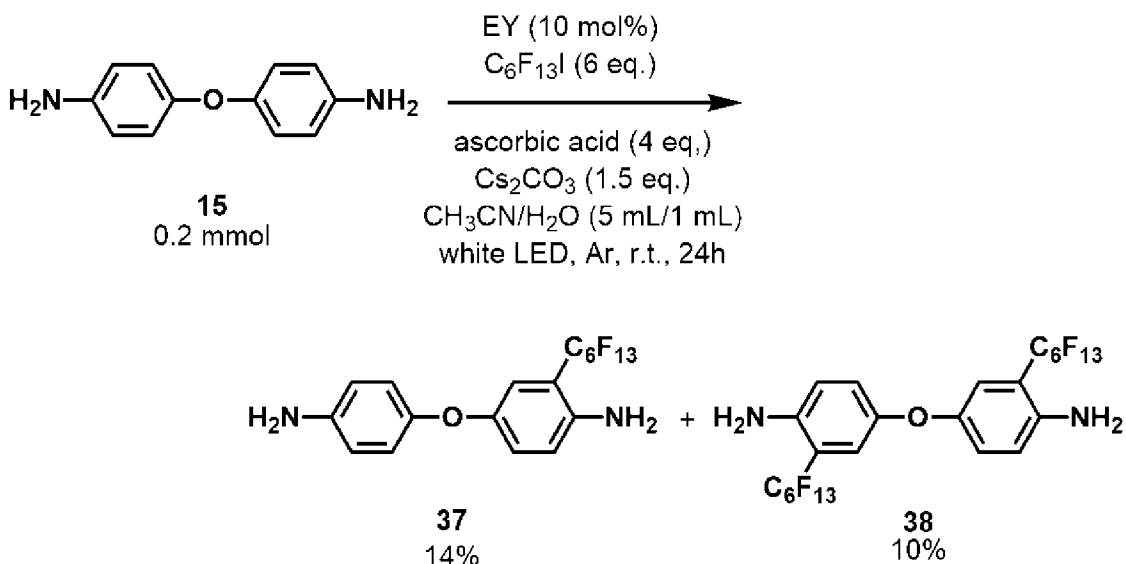


a) Isolated yield calculated by weigh gained after column chromatography.  
b) Including impurities

## [0366] (実施例 2 2)

アルゴン雰囲気下、4, 4'-オキシジアニリン (15) (0.2 mmol) の CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (5 mL/1 mL) の混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを 6 当量、EY を 10 mol%、アスコルビン酸を 4 当量、炭酸セシウムを 1.5 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。NMR 分析の結果、一置換体 (37) を 14%、二置換体 (38) が 10% の収率で生成していることを確認した。

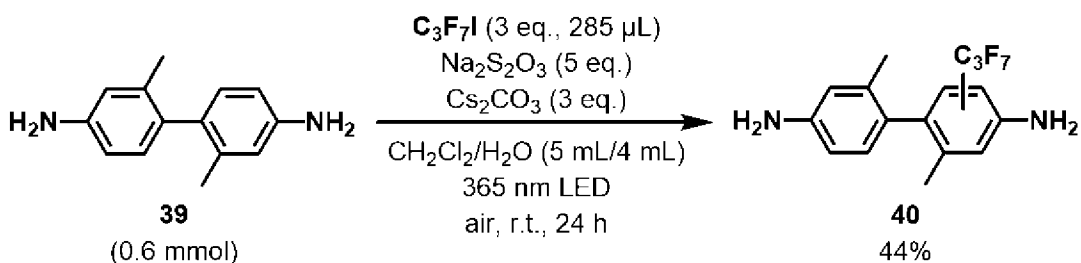
[化79]



[0367] (実施例 2 3)

アルゴン雰囲気下、化合物 (39) (0.6 mmol) の  $CH_2Cl_2/H_2O$  (5 mL/4 mL) の混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピルを 6 当量、 $Na_2S_2O_3$  を 5 当量、炭酸セシウムを 3 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。NMR 分析の結果、化合物 (40) を 44% 収率で生成していることを確認した。

[化80]



化合物 40 のスペクトル

 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )

$\delta$  7.01 (s, 2H), 6.86 (s, 1H), 6.62 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 4.54 (s, 4H), 1.99 (s, 3H), 1.96 (s, 3H)

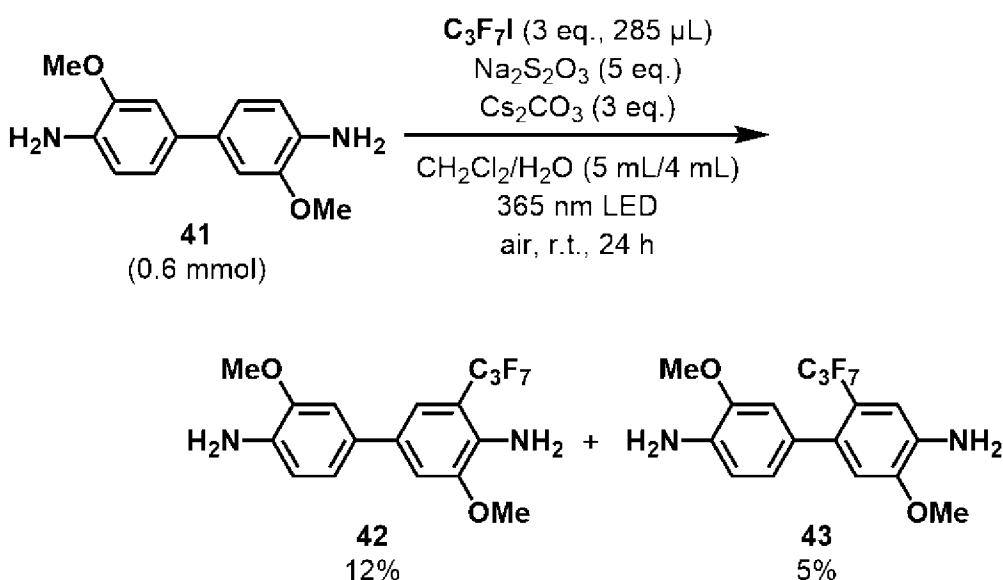
 $^{19}F$  NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ )

$\delta$  -80.61 (s, 3F), -102.25 (s, 2F), -126.95 (s, 2F)

## [0368] (実施例 2 4)

アルゴン雰囲気下、化合物 (4 1) (0.6 mmol) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (5 mL/4 mL) の混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピルを 6 当量、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を 5 当量、炭酸セシウムを 3 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。反応混合物をリサイクル分取サイズ排除クロマトグラフィーにより精製したところ、化合物 (4 2) を 12%、化合物 (4 3) を 5% の単離収率で得た。

## [化 81]



化合物 4 2 のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  7.07 (s, 2H), 6.96 (dd, 1H,  $J = 8.0, 1.6$  Hz), 6.93 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz), 6.77 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 3.94 (s, 3H), 3.92 (s, 3H)

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

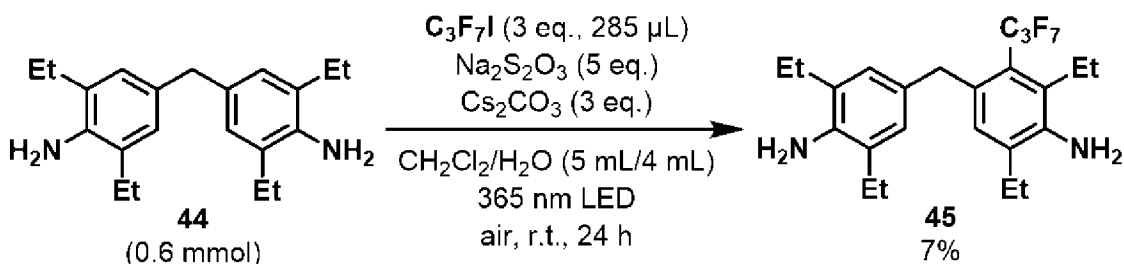
$\delta$  -80.58 (s, 3F), -109.71 (s, 2F), -126.80 (s, 2F)

## [0369] (実施例 2 5)

アルゴン雰囲気下、化合物 (4 4) (0.6 mmol) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (5 mL/4 mL) の混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピルを 6 当量、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を 5 当量、炭酸セシウムを 3 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。NMR 分析の結果、化合物 (4 5) を

7%収率で生成していることを確認した。

[化82]



化合物 4 5 のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  7.14 (s, 1H), 6.81 (s, 2H), 3.79 (s, 2H), 3.53 (s, 4H), 2.49 (s, 8 H), 1.23 (s, 12H)

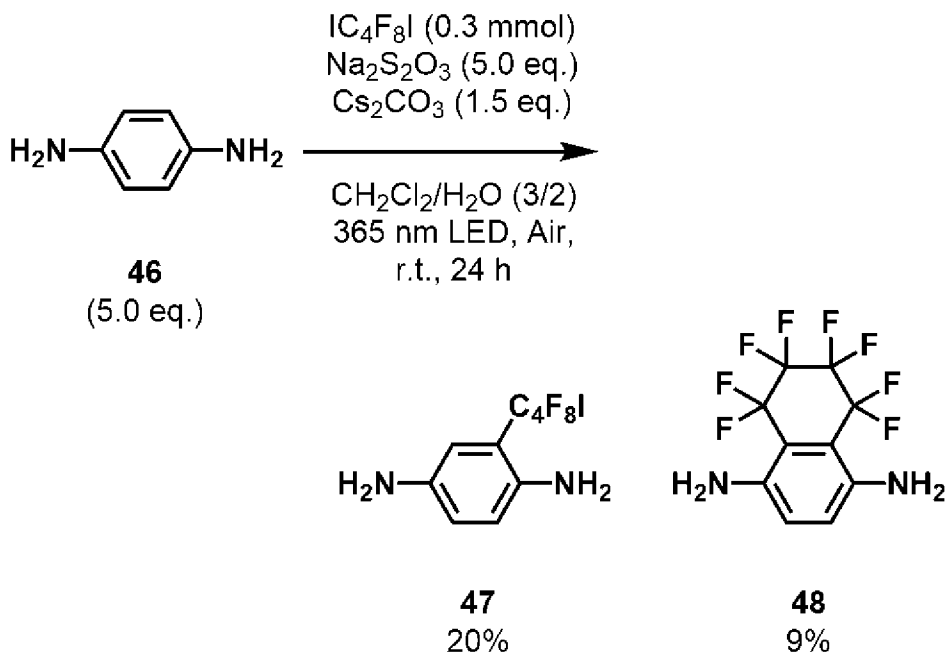
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  -80.46 (s, 3F), -110.54 (s, 2F), -126.803 (s, 2F)

[0370] (実施例 2 6)

アルゴン雰囲気下、化合物 (4 6) (5 当量) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (3 mL / 2 mL) の混合溶液に対し、1, 4-ジヨードペルフルオロブタンを 0.3 mmol、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を 5.0 当量、炭酸セシウムを 1.5 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。NMR 分析の結果、化合物 (4 7) が 20%、化合物 (4 8) が 9% 生成していることを確認した。

[化83]



化合物 4 7 (含ヨウ素体) のスペクトル

 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.65$  (s, 3H),  $\delta = 3.82$  (4H, br) $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -58.7$  (2F, s),  $-109.0$  (2F, s),  $-113.1$  (2F, s),  $-121.2$  (2F, s)

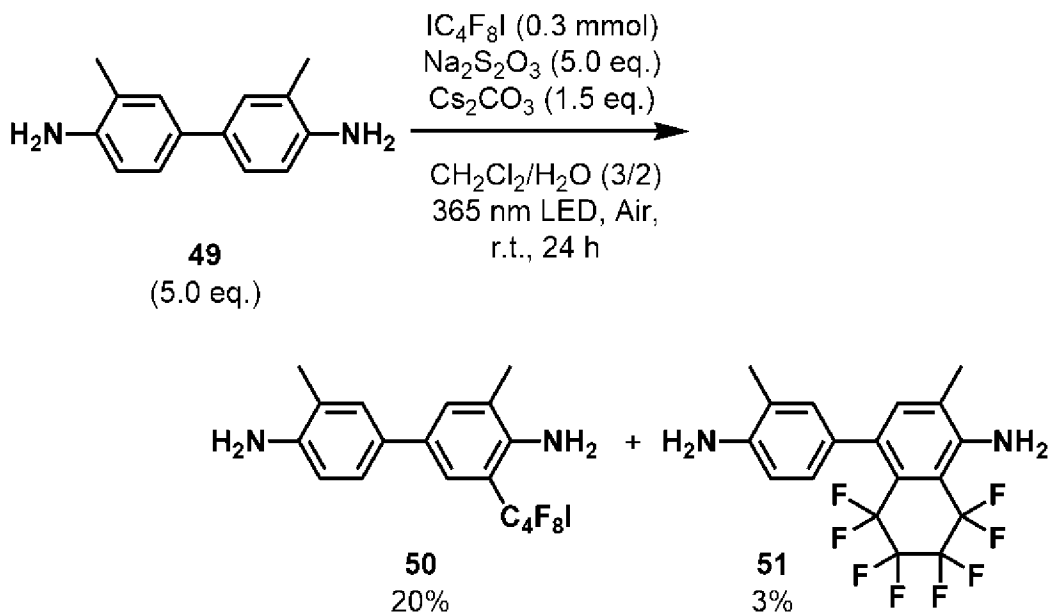
化合物 4 8 (環化体) のスペクトル

 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.72$  (2H, d,  $J = 2.3$  Hz),  $4.07$  (4H, br) $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -108.0$  (2F, s),  $-110.2$  (2F, s),  $-135.3$  (2F, s),  $-136.1$  (2F, s)

[0371] (実施例 2 7)

アルゴン雰囲気下、化合物 (4 9) (5 当量) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (3 mL / 2 mL) の混合溶液に対し、1, 4-ジヨードペルフルオロブタンを 0.3 mmol、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を 5.0 当量、炭酸セシウムを 1.5 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。カラムクロマトグラフィーによる精製を行った結果、化合物 (5 0) を 20%、化合物 (5 1) を 3% の単離収率で得た。

[化84]



化合物 50 (含ヨウ素体) のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.93 (4H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 6.58 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz), 4.12 (4H, br), 2.21 (6H, s)

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -58.6 (2F, s), -108.4 (2F, s), -113.1 (2F, s), -121.1 (2F, s)

化合物 51 (環化体) のスペクトル

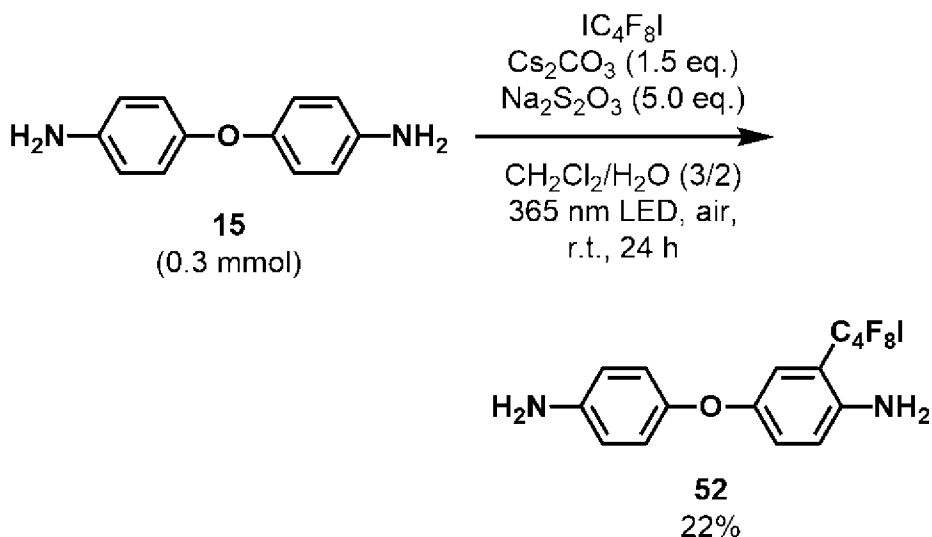
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (3H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 6.65 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz), 4.54 (4H, br), 2.16 (3H, s), 2.15 (3H, s)

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -107.6 (2F, s), -108.4 (2F, s), -134.5 (2F, s), -136.3 (2F, s)

[0372] (実施例 28)

アルゴン雰囲気下、化合物 (15) 5当量の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (3 mL / 2 mL) の混合溶液に対し、1,4-ジヨードペルフルオロブタンを 0.3 mmol、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を 5.0 当量、炭酸セシウムを 1.5 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。カラムクロマトグラフィーによる精製を行った結果、化合物 (52) を 22% の単離収率で得た。

[化85]



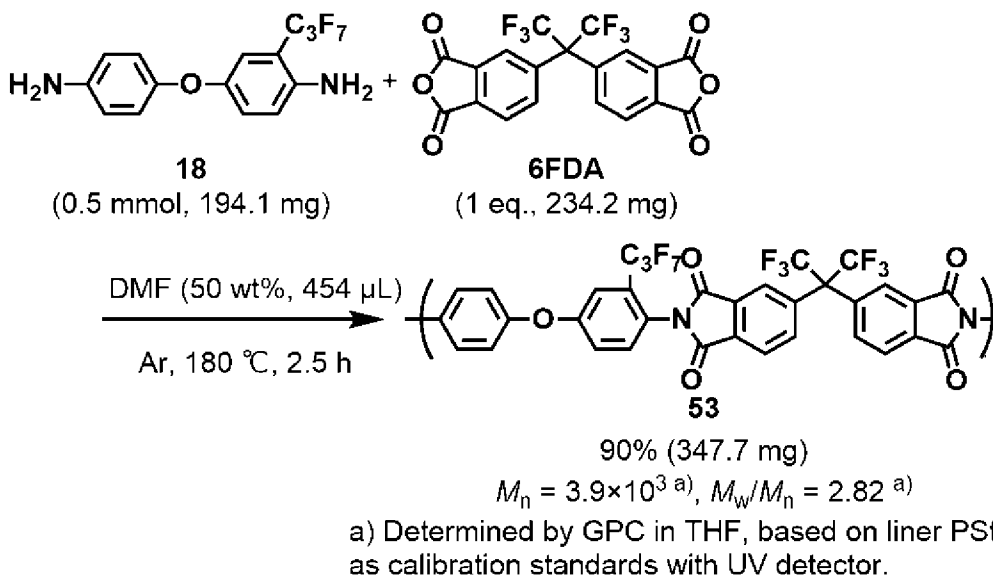
化合物52のスペクトル

<sup>1</sup>H NMR δ 6.71–6.73 (3H, m), 6.56–6.59 (4H, m), 5.25 (4H, s)<sup>19</sup>F NMR δ -73.6 (2F, s), -114.1 (2F, s), -119.7 (2F, s), -126.9 (2F, s)

[0373] (実施例29)

4, 4'-オキシジアニリンの一置換体(18)を用いてポリイミドの合成を行った。アルゴン雰囲気下、4, 4'-オキシジアニリンの一置換体(18, 0.5 mmol)のDMF(50 wt%)溶液に対し、6FDAを1当量添加し、180℃で2.5時間攪拌を行った。その後反応溶液にDMFを添加して生成物を溶解し、水/メタノール(50 mL/50 mL)を貧溶媒とした再沈殿を行った。生成した固体をろ過により回収し、乾燥後NMR及びGPC測定を行った(Scheme 8)。その結果、数平均分子量が3900、分子量分布が2.83のポリイミド(53)を96%の単離収率で得た。なお、得られたポリイミド53は、テトラヒドロフラン、DMF、クロロホルムに可溶であった。

[化86]



化合物 53 のスペクトル

 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 8.09\text{--}8.04$  (2H, m),  $8.00\text{--}7.90$  (4H, m),  $7.52\text{--}7.50$  (2H, m),  $7.34\text{--}7.32$  (2H, m),  $7.27\text{--}7.26$  (3H, m)

 $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

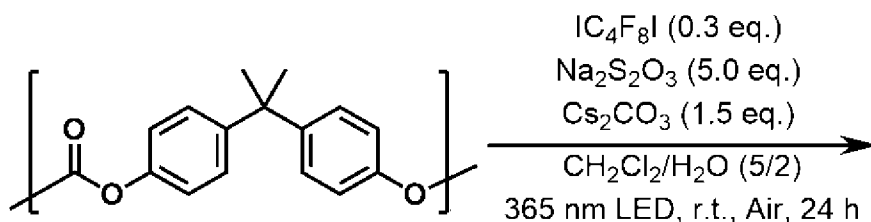
$\delta = -63.71$  (6F, s),  $-80.34$  (3F, s),  $-109.74$  (2F, s),  $-125.57$  (2F, s)

[0374] (実施例 30)

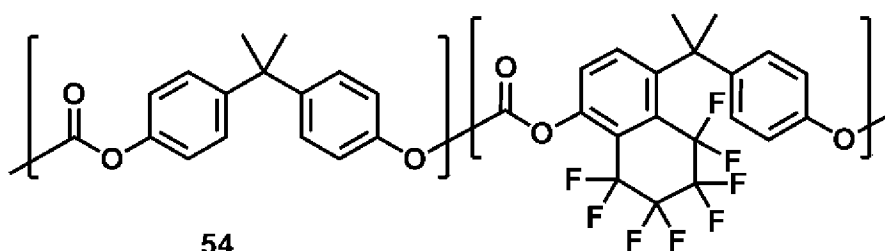
大気下、ポリカーボネート (27) (芳香環の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 2.3 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.26$ ) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  溶液 (5 mL / 2 mL) に対し、1,4-ジヨードペルフルオロブタン 0.3 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 5.0 当量、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。

その結果、全ベンゼン環中の 4 mol% に  $-\text{C}_4\text{F}_8-$  基が導入され目的のポリマー (54) ( $M_n = 1.5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.9$ ) が単離収率 80% で得られた。

[化87]



**27**  $M_n \text{ UV} = 2.3 \times 10^4$   
 (0.5 mmol)  $M_w / M_n \text{ UV} = 3.3$   
 (63 mg)



**54**  
 isolation yield : 80%  
 $[-\text{C}_4\text{F}_8-]$  incorporation rate : 4%  
 F content : trace  
 $M_n \text{ UV} = 1.5 \times 10^4$   
 $M_w / M_n \text{ UV} = 3.9$

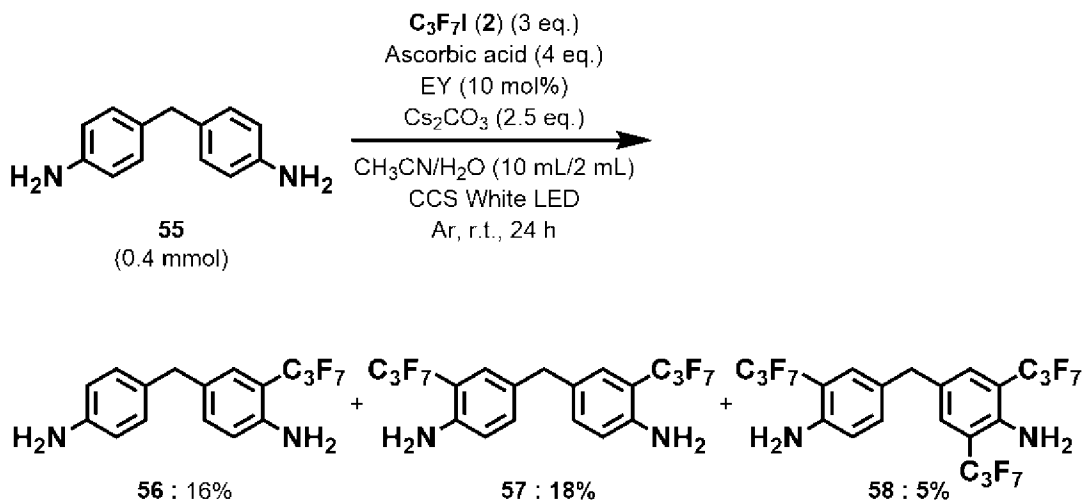
化合物 5 4 のスペクトル

 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$  7.26–7.15 (m), 1.68 (s) $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$  -103.07 (br), 134.73 (br)

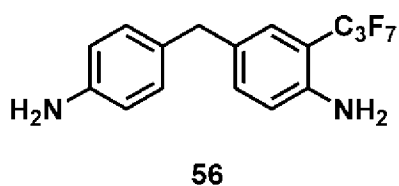
[0375] (実施例 3 1)

アルゴン雰囲気下、ジアミン化合物 (5 5) (0.4 mmol) の  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (10 mL/2 mL) の混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル (2) を 6 当量、エオシン Y を 10 mol%、アスコルビン酸を 4 当量、炭酸セシウムを 2.5 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。得られた反応混合物をカラムクロマトグラフィーにより精製したところ一置換体 5 6 を 16%、二置換体 5 7 を 18%、3 置換体 5 8 を 5% の単離収率で得た。

[化88]



[化89]

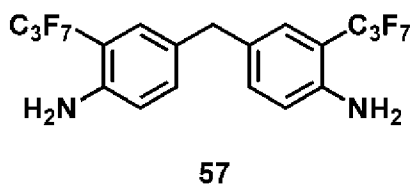
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  7.11 (s, 1H), 7.08 (d, 1H, J = 8.24 Hz), 6.93 (d, 2H, J = 8.7 Hz),  
 6.64–6.61 (m, 3H), 3.78 (s, 2H)

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  -80.61 (s, 3F), -109.87 (s, 2F), -126.86 (s, 2F)

[化90]

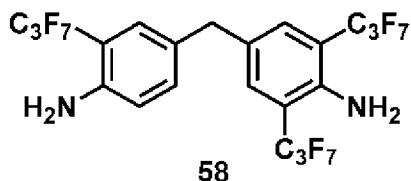
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  7.08 (s, 2H), 7.06 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 6.65 (d, 2H, 8.4 Hz), 4.13  
 (s, 4H), 3.79 (s, 2H)

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  -80.70 (s, 3F), -110.02 (s, 2F), -126.98 (s, 2F)

[化91]

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ 7.28 (s, 2H), 7.06–7.04 (m, 2H), 6.67 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 4.80 (s, 2H), 4.17 (s, 2H), 3.82 (s, 2H)

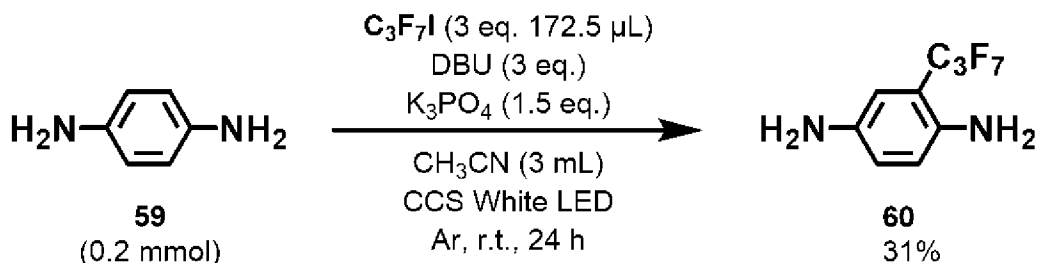
<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ -80.73 (s, 6F), -80.80 (s, 3F), -109.13 (s, 4F), -110.17 (s, 2F), -126.61 (s, 4F), -127.14 (s, 2F)

[0376] (実施例32)

アルゴン雰囲気下、ジアミン化合物(59)(0.2 mmol)のCH<sub>3</sub>CN(3 mL)に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピルを3当量、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]7-ウンデセン(DBU)を3当量、リン酸カリウムを1.5当量添加し、白色LEDによる光照射及び攪拌を24時間行った。得られた反応混合物をカラムクロマトグラフィーにより精製したところ化合物(60)を31%の単離収率で得た。

[化92]



化合物60のスペクトル

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ 6.74 (dd, 1H, J = 8.7, 2.8 Hz), 6.68 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 6.61 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 3.55 (s, 4H)

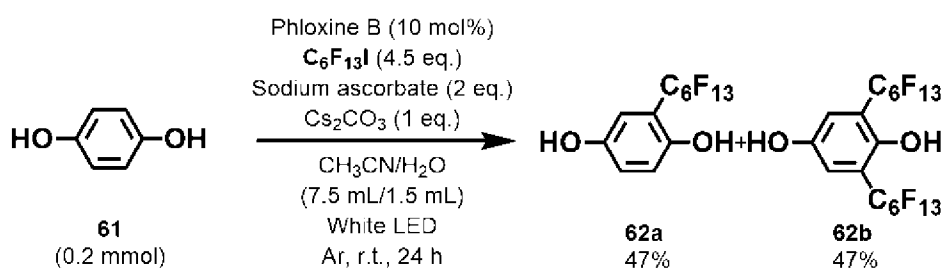
<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  -80.64 (s, 3F), -109.90 (s, 2F), -126.74 (s, 2F)

[0377] (実施例 3 3)

アルゴン雰囲気下、*p*-ジヒドロキシベンゼン (61) (0.2 mmol) の CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 混合溶媒 (7.5 mL/1.5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシルを 4.5 当量、フロキシン B を 10 モル%、アスコルビン酸ナトリウムを 2 当量、炭酸セシウムを 1 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った。得られた反応混合物をカラムクロマトグラフィーにより精製したところ化合物 (62) を 47% の単離収率で得た。

[化93]



化合物 62 a のスペクトル

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.96 (dd, 1H, J = 9.16), 6.88 (m, 2H), 5.34 (t, 1H), 4.87 (s, 1H)

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =  $\delta$  -81.2 (s, 3F), -109.0 (s, 2F), -122.3 (s, 4F), -123.2 (s, 2F), -126.2

化合物 62 b のスペクトル

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =  $\delta$  7.17 (s, 2H), 5.85 (t, 1H), 5.33 (s, 1H)

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =  $\delta$  -81.3 (s, 3F), -108.5 (s, 2F), -122.9 (s, 2F), -122.3 (s, 2F), -123.2 (s, 2F), -126.6 (s, 2F)

[0378] (実施例 3 4)

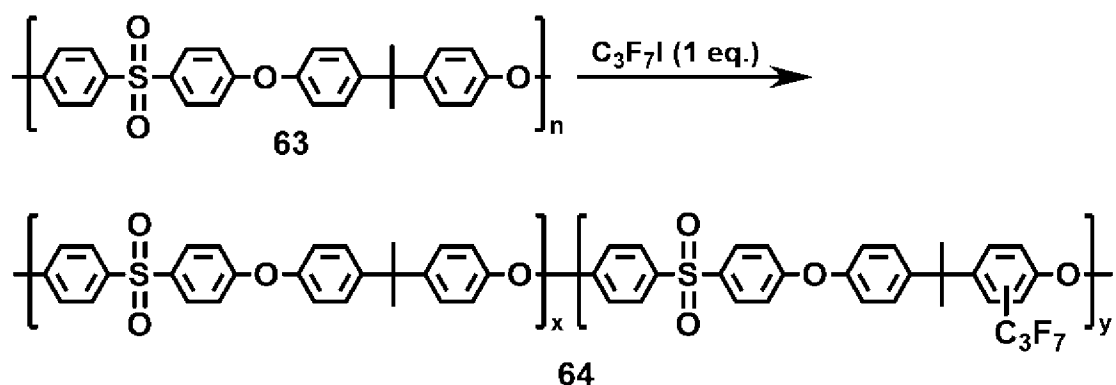
大気下、ポリスルホン (63) (繰り返し単位の総量が 0.5 mmol)

(M<sub>n</sub> =

1.9 × 10<sup>4</sup>, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3.96) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対

し、ヨウ化ペルフルオロプロピル 1 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 3 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射と攪拌を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰り返し単位中の 56 mol% に  $C_3F_7$  基が導入され、フッ素含有率が 15 重量%である目的のポリマー (64) ( $M_n = 2.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 3.11$ ) が単離収率 99% で得られた。

[化94]



化合物 64 のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.16$  (br),  $7.90 - 6.93$  (br),  $1.75 - 1.67$  (br).

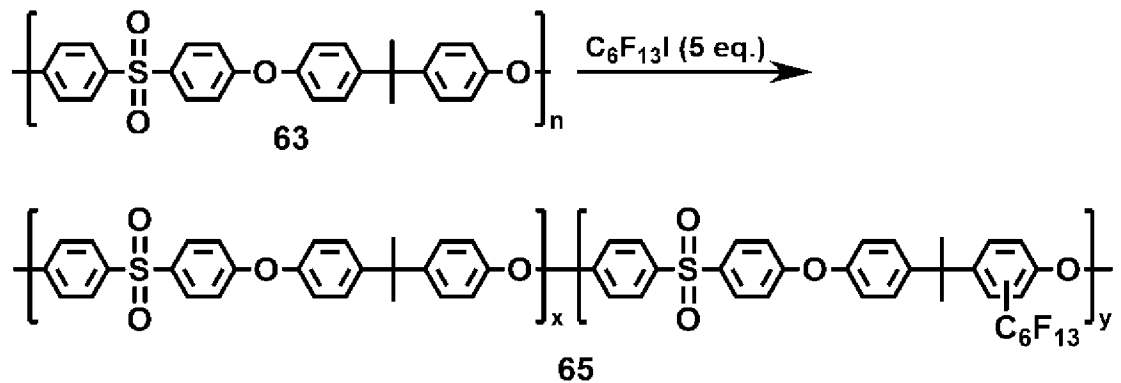
$^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -80.6 - -80.9$  (3F, br),  $-109.5 - -109.7$  (2 F, br),  $-125.7 - -126.4$  (2F, br).

[0379] (実施例 35)

大気下、ポリスルホン (63) (繰り返し単位の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 1.9 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 3.96$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシル 5 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 3 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射と攪拌を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分溶媒に溶かし、再度濾過し

た。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰り返し単位中の84mol%に $C_6F_{13}$ 基が導入され、フッ素含有率が31重量%である目的のポリマー(65) ( $M_n = 2.3 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ )が単離収率87%で得られた。続いて得られたポリマーについて撥水撥油性評価を行ったところ、耐水接触角は $101^\circ$ 、耐油接触角(油としてドデカンを使用)は $32^\circ$ であった。

[化95]



化合物65のスペクトル

$^1H$  NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.19$  (br),  $7.93 - 7.85$  (br),  $7.29 - 7.22$  (br),  $7.04 - 6.94$  (br),  $1.72 - 1.70$  (br).

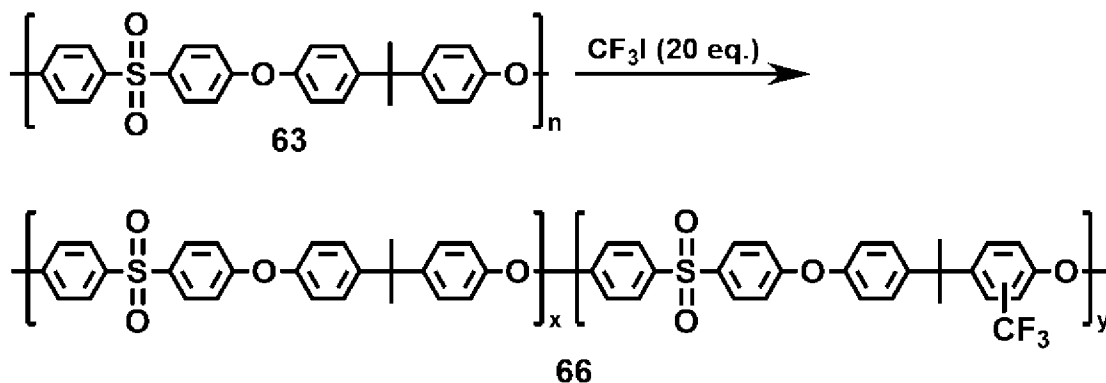
$^{19}F$  NMR (471MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -81.2$  (3F, br),  $-108.6 - -108.8$  (2F, br),  $-121.3 - -121.8$  (2F, br),  $-122.2$  (2F, br),  $-123.2$  (2F, br),  $-126.6$  (2F, br).

[0380] (比較例1)

大気下、ポリスルホン(63) (繰り返し単位の総量が0.5mmol) ( $M_n = 1.9 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 3.96$ )のジクロロメタン溶液(5mL)に対し、ヨウ化トリフルオロメチル20当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1mL)を添加し、室温下、365nmLEDによる光照射と攪拌を24時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰り返し単位中の11mol%に $CF_3$ 基が導入され、フッ素含有率

が2重量%である目的のポリマー(66) ( $M_n = 1.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 4.01$ ) が単離収率62%で得られた。続いて得られたポリマーについて撥水撥油性評価を行ったところ、耐水接触角は $91^\circ$ 、耐油接触角(油としてドデカンを使用)は $7^\circ$ であった。

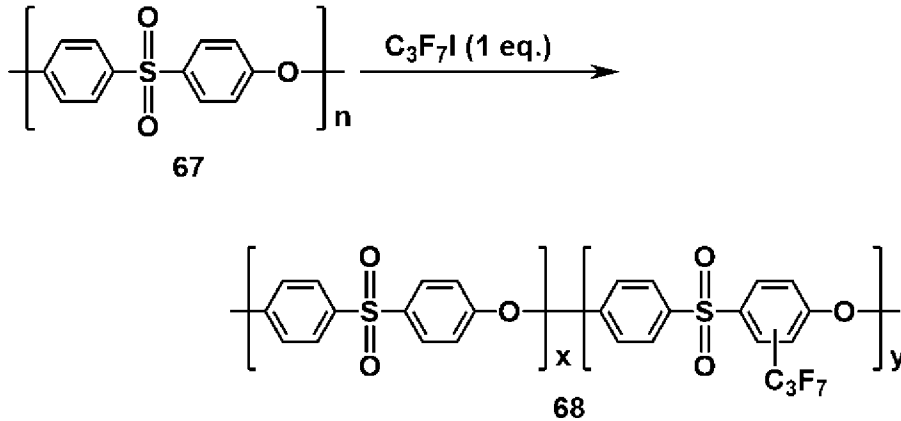
[化96]



[0381] (実施例36)

大気下、ポリエーテルスルホン(67) (繰返し単位の総量が0.5 mol) ( $M_n = 5.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.20$ ) のジクロロメタン溶液(5 mL)に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル1当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1 mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1 mL)を添加し、室温下、365 nm LEDによる光照射を24時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰返し単位中の15 mol%に $\text{C}_3\text{F}_7$ 基が導入され、フッ素含有率が8重量%である目的のポリマー(68) ( $M_n = 5.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.58$ ) が単離収率77%で得られた。

[化97]



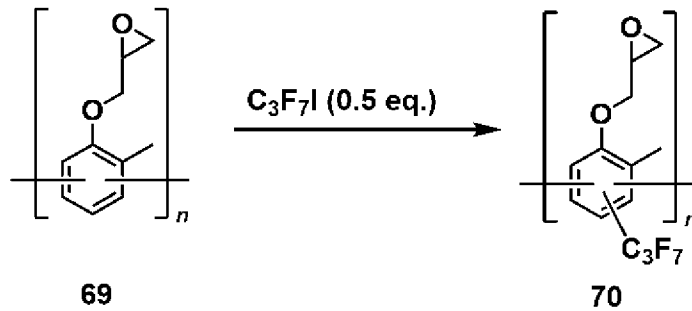
化合物 68 のスペクトル

 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 8.08 - 7.97$  (br),  $7.38 - 7.25$  (br). $^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -79.3$  (3F, br),  $-108.0$  (2F, br),  $-124.7$  (2F, br).

[0382] (実施例 37)

大気下、エポキシ樹脂 (69) (繰返し単位の総量が 1.0 mmol) ( $M_n = 3.6 \times 10^2$ ,  $M_w/M_n = 8.67$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル 0.5 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 1.5 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 0.75 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を行った。その結果、全繰返し単位中の 7 mol% に  $\text{C}_3\text{F}_7$  基が導入され、フッ素含有率が 5 重量% である目的のポリマー (70) ( $M_n = 7.5 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 3.89$ ) が単離収率 10% で得られた。

[化98]



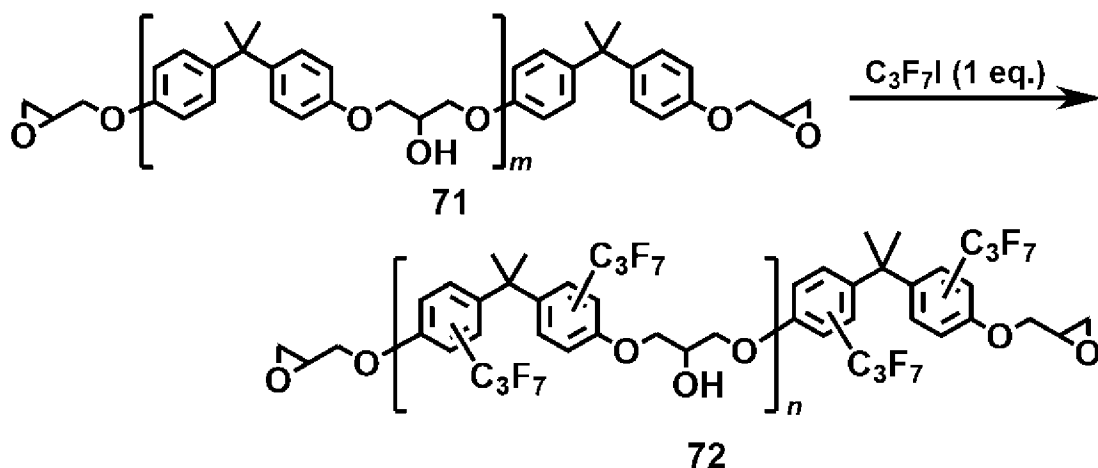
化合物70のスペクトル

 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.04 - 6.75$  (br),  $4.17 - 1.63$  (br) $^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -80.5$  (3F, br),  $-80.8$  (3F, br),  $-98.6$  (2F, br),  $-124.3$  (2F, br).

[0383] (実施例38)

大気下、エポキシ樹脂(71) (繰返し単位の総量が1.0mmol) ( $M_n = 5.7 \times 10^2$ ,  $M_w/M_n = 12.7$ ) のジクロロメタン溶液(5mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル1当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1mL)を添加し、室温下、365nmLEDによる光照射を24時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶液に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰返し単位中の198mol%に $\text{C}_3\text{F}_7$ 基が導入され、フッ素含有率が62重量%である目的のポリマー(72) ( $M_n = 3.1 \times 10^2$ ,  $M_w/M_n = 14.7$ ) が単離収率50%で得られた。

[化99]



化合物 7 2 のスペクトル

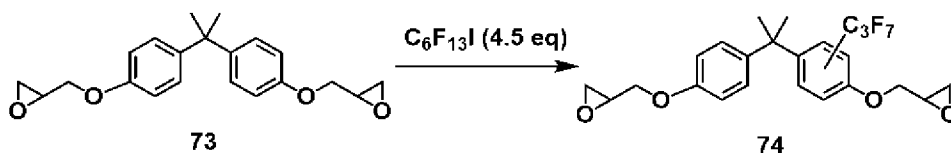
$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.99$  (br), 7.37 – 6.69 (br), 4.64 (br), 4.34 (br), 4.16 (br), 4.12 (br), 3.95 (br), 3.45 (br), 3.40 (br), 3.32 (br), 3.24 (br) 2.97 (br), 2.91 (br), 2.85 (br), 2.74 (br), 2.66 (br), 2.57 (br), 2.33 – 2.06 (br), 1.63 (br), 1.47 (br).

$^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -80.8$  (3F, br),  $-83.3$  (3F, br),  $-109.0$  (2F, br),  $-121.0$  (2F, br),  $-126.4$  (2F, br).

[0384] (実施例 3 9)

アルゴン雰囲気下、エポキシモノマー (7 3) のアセトニトリル/水 (7 . 5 mL / 1 . 5 mL) 混合溶媒に対し、ジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシル 4 . 5 当量、フロキシシン B 1 0 m o l % 、アスコルビン酸ナトリウム 2 当量、炭酸セシウム 1 当量を添加し、室温下、白色 LED による光照射を 2 4 時間行った。得られた反応混合物に対してカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、目的化合物 (7 4) が単離収率 2 5 % で得られた。

[化100]



化合物 7 4 のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.38$  (s, 1H), 7.29 (dd, 1H,  $J = 8.47, 2.52$ ), 7.12–7.07

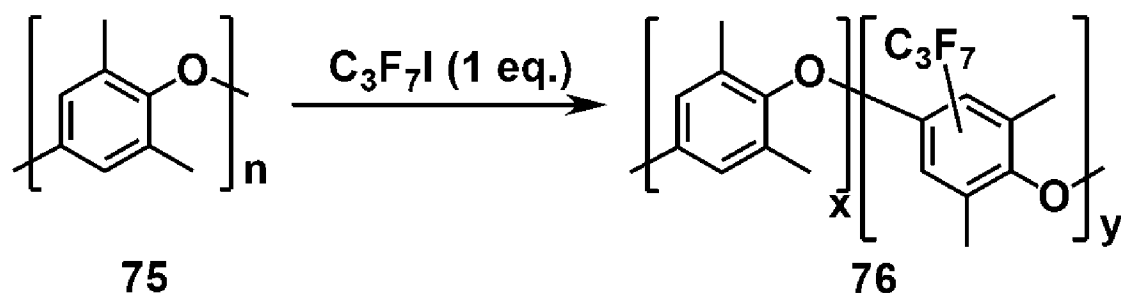
(m, 2H), 6.91 (d, 1H,  $J = 8.70$ ), 6.84–6.81 (m, 2H), 4.20 (tt, 1H), 4.09–4.04 (m, 1H), 3.98–3.93 (m, 2H), 3.36–3.30 (m, 2H), 2.91–2.88 (m, 2H), 2.78–2.74 (m, 2H)

$^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = \delta -81.3$  (s, 3F),  $-108.2$  (s, 2F),  $-121.7$  (s, 2F),  $-122.3$  (s, 2F),  $-123.2$  (s, 2F),  $-126.6$  (s, 2F)

[0385] (実施例40)

大気下、ポリフェニレンエーテル(75) (繰返し単位の総量が0.5 mmol) のジクロロメタン溶液(5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル1当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1 mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1 mL) を添加し、室温下、365 nm LEDによる光照射を24時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰返し単位中の8 mol%に  $\text{C}_3\text{F}_7$  基が導入され、フッ素含有率が8重量%である目的のポリマー(76) ( $M_n = 2.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.93$ ) が単離収率60%で得られた。なお、原料ポリマー(71) はテトラヒドロフランに難溶であったが、生成したポリマー(76) はテトラヒドロフランに易溶であり、ペルフルオロプロピル基の導入によって溶剤溶解性が改善されたことを確認した。

[化101]



化合物76のスペクトル

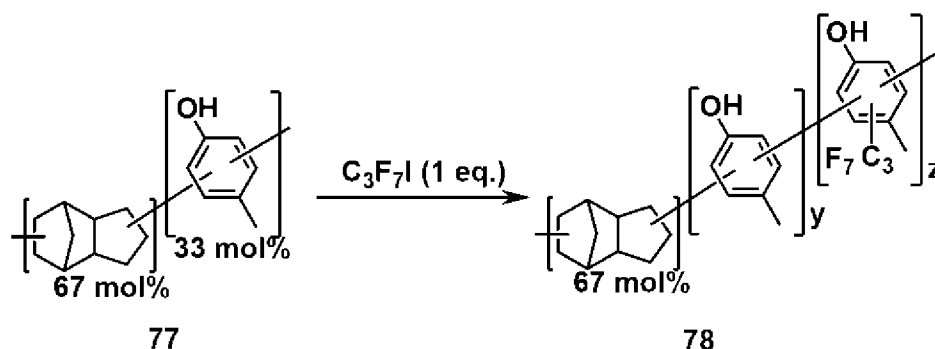
$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 6.49$  (br), 2.13 (br), 0.88 – 0.79 (br).

$^{19}\text{F}$  NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -80.6 - -81.7$  (3F, br),  $-102.2 - -102.6$  (2F, br),  $-113.3$  (2F, br),  $-125.0 - -125.2$  (2F, br),  $-128.0$  (2F, br).

[0386] (実施例41)

大気下、フェノール骨格を有するポリマー(77) (芳香環の総量が0.5 mmol) ( $M_n = 1.4 \times 10^2$ ,  $M_w/M_n = 37.4$ ) のジクロロメタン溶液(5 mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル1当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1 mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1 mL) を添加し、室温下、365 nm LEDによる光照射を24時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰り返し単位中の26 mol%に $\text{C}_3\text{F}_7$ 基が導入され、フッ素含有率が10重量%である目的のポリマー(78) ( $M_n = 2.4 \times 10^2$ ,  $M_w/M_n = 10.9$ ) が単離収率99%で得られた。

[化102]



化合物78のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 6.99$  (br),  $6.92$  (br),  $6.88$  (br),  $4.85$  (br),  $4.69$  (br),  $3.40$  (br),  $2.95$  (br),  $2.90$  (br),  $2.77$  (br),  $2.66$  (br),  $2.31$  (br),  $2.20$  (br),  $1.82$  (br),  $1.79$  (br),  $1.61$  (br),  $1.44$  (br),  $1.28$  (br),  $0.76$  (br).

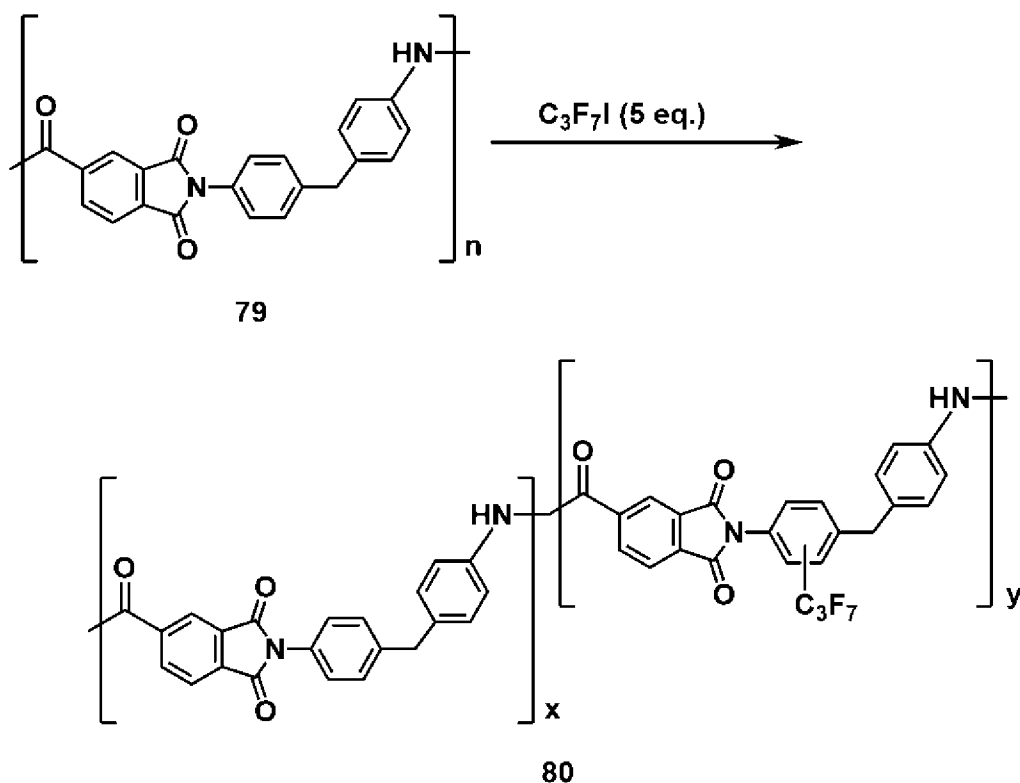
$^{19}\text{F}$  NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -75.8$  (3F, br),  $-80.9$  (3F, br),  $-107.5$  (2F, br),  $-108.9$  (2F, br),  $-111.0$  (2F, br),  $-115.0$  (2F, br),  $-118.7$  (2F, br),  $-121.2$  (2F, br),  $-124.6$  (2F, br),  $-125.9$  (2F, br),  $-127.7$  (2F,

br).

[0387] (実施例42)

大気下、ポリアミドイミド(79)(繰返し単位の総量が0.2mmol)( $M_n=3.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.46$ )のDMF/ジクロロメタン/水(3mL/2mL/2mL)混合溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロプロピル5当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1mL)を添加し、室温下、365nmLEDによる光照射を72時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰返し単位中の13mol%に $C_3F_7$ 基が導入され、フッ素含有率が5重量%である目的のポリマー(80)( $M_n=3.1 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.59$ )が単離収率43%で得られた。

[0388] [化103]



化合物80のスペクトル

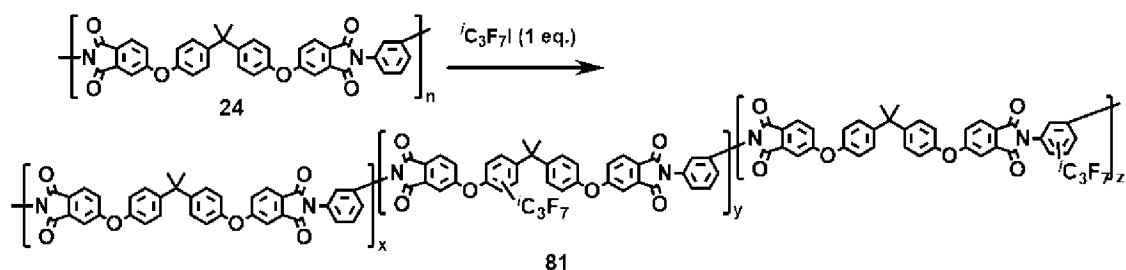
$^1H$  NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 10.59 - 10.58$  (br),  $10.44 - 10.39$  (br), 8.

51 (br), 8.44 - 8.42 (br), 8.10 - 8.08 (br), 7.77 - 7.58 (br), 7.45 - 7.39 (br), 7.30 - 7.23 (br), 4.09 - 3.91 (br),  
 $^{19}\text{F}$  NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -79.1 - -81.72$  (3F, br),  $-106.0$  (2F, br),  $-110.9$  (2F, br),  $-123.6 - -125.1$  (2F, br).

[0389] (実施例43)

大気下、ポリエーテルイミド(24) (繰返し単位の総量が0.5mmol) ( $M_n = 1.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.64$ ) のジクロロメタン溶液(5mL) に対し、ヨウ化ペルフルオロイソプロピル1当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1mL) を添加し、室温下、365nmLEDによる光照射と攪拌を24時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰返し単位中の1mol%に $^i\text{C}_3\text{F}_7$ 基が導入され、フッ素含有率が0.3重量%である目的のポリマー(81) ( $M_n = 1.8 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.17$ ) が単離収率90%で得られた。ただし、下記式中、X、Y及びzを付して括弧で括られた単位の存在順序は任意である。また、ポリマー(82)はテトラヒドロフラン及びクロロホルムに易溶であった。

[化104]



化合物81のスペクトル

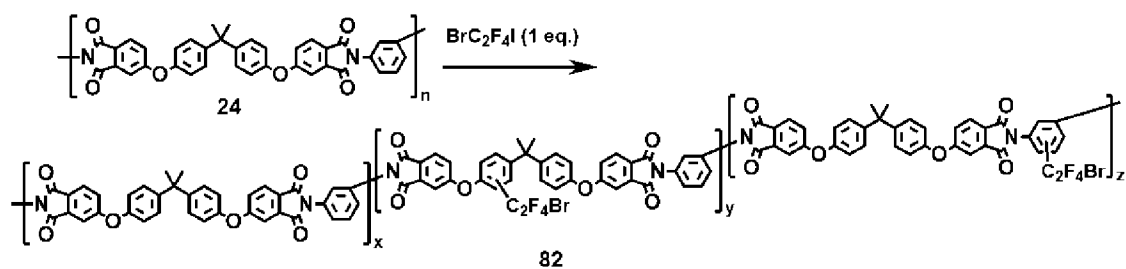
$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.89 - 7.00$  (br), 3.81 (br), 1.90 - 1.72 (br).

$^{19}\text{F}$  NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -74.1 - -74.9$  (6F, br).

## [0390] (実施例 4 4)

大気下、ポリエーテルイミド (24) (繰返し単位の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 1.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.64$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタン 1 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 3 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰返し単位中の 3 mol% に  $BrC_2F_4$  基が導入され、フッ素含有率が 0.4 重量% である目的のポリマー (82) ( $M_n = 1.9 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.11$ ) が単離収率 81% で得られた。ただし、下記式中、X、Y 及び z を付して括弧で括られた単位の存在順序は任意である。また、ポリマー (82) はテトラヒドロフラン及びクロロホルムに易溶であった。

## [化105]



## 化合物 8 2 のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.89 - 7.02$  (br), 3.82 (br), 1.75 - 1.73 (br).

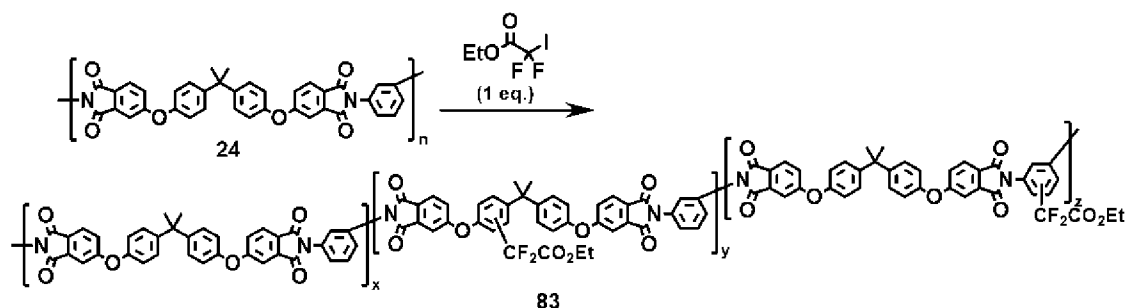
$^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -64.3 - -64.6$  (2F, br),  $-105.1 - -105.6$  (2 F, br).

## [0391] (実施例 4 5)

大気下、ポリエーテルイミド (24) (繰返し単位の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 1.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.64$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨードジフルオロ酢酸エチル 1 当量、チオ硫酸ナトリウ

ム水溶液 3 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰返し単位中の 3 mol% に EtOC(O)CF<sub>2</sub> 基が導入され、フッ素含有率が 0.2 重量% である目的のポリマー (83) ( $M_n = 2.0 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.10$ ) が単離収率 92% で得られた。ただし、下記式中、X、Y 及び z を付して括弧で括られた単位の存在順序は任意である。また、ポリマー (83) はテトラヒドロフラン及びクロロホルムに易溶であった。

[化106]



化合物 83 のスペクトル

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.89 – 7.00 (br), 4.33 – 4.19 (br), 3.82 (br), 1.75 – 1.73 (br), 1.28 – 1.25 (br).

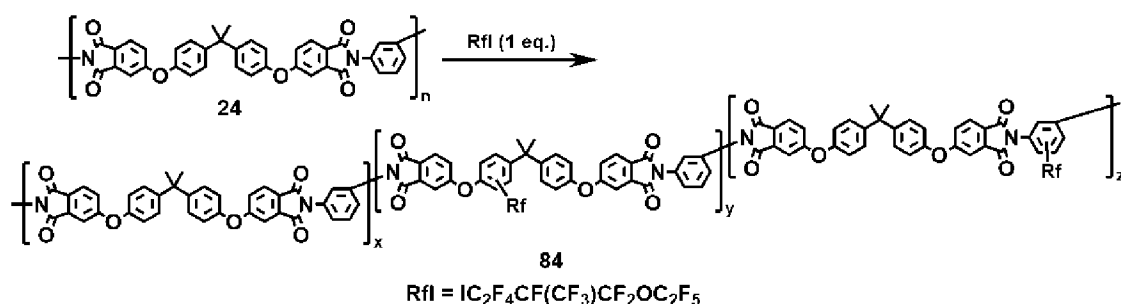
<sup>19</sup>F NMR (471MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -55.9 (2F, br), -96.1 (2F, br), -101.9 (2F, br), -103.4 (2F, br).

[0392] (実施例 46)

大気下、ポリエーテルイミド (24) (繰返し単位の総量が 0.5 mmol) ( $M_n = 1.2 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.64$ ) のジクロロメタン溶液 (5 mL) に対し、ヨウ素化合物 1 当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液 3 当量 (1 mL)、炭酸セシウム水溶液 1.5 当量 (1 mL) を添加し、室温下、365 nm LED による光照射を 24 時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。

得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰り返し単位中の1 m o l %に原料に由来するパーフルオロポリエーテル骨格が導入され、フッ素含有率が0.5重量%である目的のポリマー(84) ( $M_n = 1.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.09$ )が単離収率88%で得られた。ただし、下記式中、X、Y及びzを付して括弧で括られた単位の存在順序は任意である。また、ポリマー(84)はテトラヒドロフラン及びクロロホルムに易溶であった。

[化107]



化合物84のスペクトル

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.89 - 7.02$  (br), 3.83 (br), 1.75 - 1.73 (br).

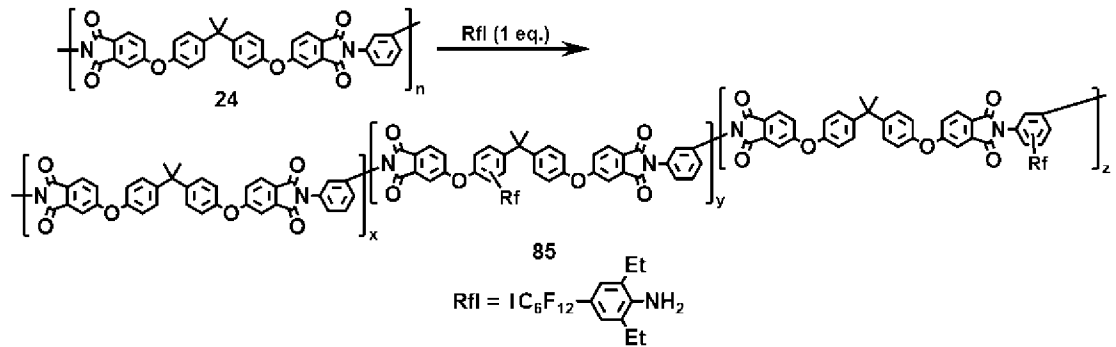
$^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -80.4$  (3F, br),  $-83.5$  (4F, br),  $-87.1$  (3F, br),  $-89.0$  (2F, br).

[0393] (実施例47)

大気下、ポリエーテルイミド(24) (繰り返し単位の総量が0.5 m o l) ( $M_n = 1.2 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.64$ )のジクロロメタン溶液(5 mL)に対し、ヨウ素化合物0.5当量、チオ硫酸ナトリウム水溶液3当量(1 mL)、炭酸セシウム水溶液1.5当量(1 mL)を添加し、室温下、365 nm LEDによる光照射を24時間行った。得られた反応混合物に対して再沈殿を行い、濾過により得た固形分を溶媒に溶かし、再度濾過した。得られた濾液を濃縮後、再沈殿による精製を再び行った。その結果、全繰り返し単位中の3 m o l %に原料に由来する含フッ素アニリン骨格が導入され、フッ素含有率が1重量%である目的のポリマー(85) ( $M_n = 9.8$

$\times 10^3$ 、 $M_w/M_n = 3.92$ ) が単離収率 10% で得られた。ただし、下記式中、X、Y 及び z を付して括弧で括られた単位の存在順序は任意である。また、ポリマー (85) はテトラヒドロフラン及びクロロホルムに易溶であった。

[化108]



化合物 85 のスペクトル

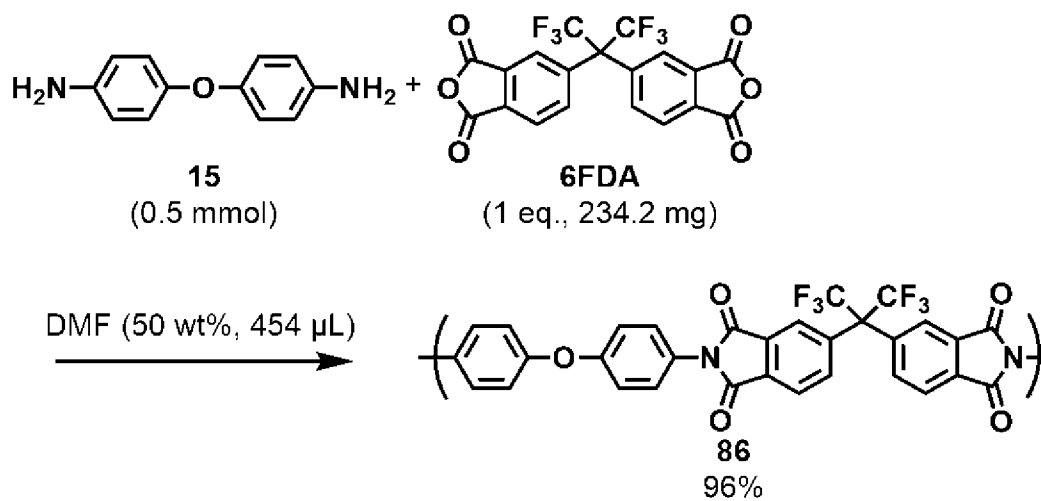
$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.90\text{--}7.01$  (br),  $7.42\text{--}7.32$ (br),  $6.47$ (s),  $2.09$ (s),  $1.75$ (br),  $1.25$  (br)

$^{19}\text{F NMR}$  (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = -108.5$  (2F, br),  $-111.1$  (2F, br),  $-121.8$  (4F, br),  $-122.2$  (4F, br)

[0394] (比較例 2)

芳香環上にペルフルオロアルキル基を持たない 4, 4'-オキシジアニリン 15 を用いてポリイミドの合成を行った。アルゴン雰囲気下、4, 4'-オキシジアニリン (15, 0.5 mmol) の DMF (50 wt%) 溶液に対し、6FDA を 1 当量添加し、 $180^\circ\text{C}$  で 2.5 時間攪拌を行った。反応終了後、生じたポリイミド 86 は DMF に難溶であり、析出していた。また、ポリイミド 86 はテトラヒドロフランにも難溶であった。

[化109]



## 請求の範囲

[請求項1] 以下の式 (1) :

[化1]



[式 (1) 中、

A は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基を表し、

Ar は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい C<sub>6-20</sub> 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

L は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>1</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表し、

R<sup>1</sup> は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい C<sub>1-16</sub> アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい C<sub>3-16</sub> 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

R<sup>2</sup> は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい C<sub>1-16</sub> アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい C<sub>6-20</sub> 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

k は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

l は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

m は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表

し、

n は、1 以上の整数を表し、

n を付して括弧で括られた単位において、k、l 及び m を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、

以下の (i) 及び (i i) :

(i) k が 0 であって、式 (1) 中に 1 個又はそれ以上の  $C_{2-20}$  含フッ素有機基を有すること、

(i i) k が 1 以上 4 以下であって、式 (1) 中に 1 個又はそれ以上の  $C_{1-20}$  含フッ素有機基を有すること、

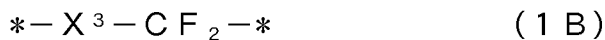
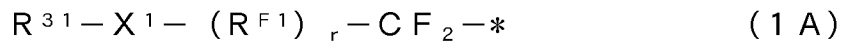
のいずれかを充足する。]

で表される、含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項2]

前記  $C_{2-20}$  含フッ素有機基が、以下の式 (1 A) 及び式 (1 B)

:



[式 (1 A) 及び式 (1 B) 中、

$R^f$  は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$  を表し、

$R^f$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基を表し、

$R^f$  は、2 価のフルオロ (ポリ) エーテル基を表し、

$X^1$  は、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基又は単結合を表し、

$X^3$  は、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基を表し、

$R^{31}$  は、1 個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基、1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基、1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、

$-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式(1A)又は式(1B)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下である。]

から選ばれる1又はそれ以上で表される基であり、

前記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基が、以下の式(2A)及び式(2B)

:



[式(2A)及び式(2B)中、

$R^{f1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有して

もよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

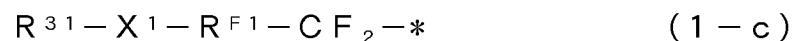
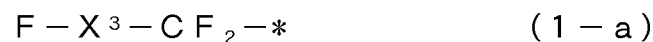
\*は結合手を表し、

式(2A)又は式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

で表される基である、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項3]

前記 $C_{2-20}$ 含フッ素有機基が、以下の式(1-a)、式(1-b)、及び式(1-c)及び式(1B)：



[式(1-a)、式(1-b)及び、式(1-c)及び式(1B)中、

$R^{F1}$ は、 $-(R^f)_p-R^F-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^F$ は、2価のフルオロ（ポリ）エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$X^3$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{3-16}$ アルキレン基を表し、

$R^{31}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子又は臭素原子を表し、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式(1-a)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

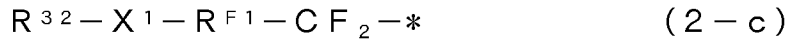
式(1-b)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

式(1-c)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下であり、

式(1B)に含まれる炭素原子の数は、2以上20以下である。]

から選ばれる基であり、

前記 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基が、以下の式(2-a)、式(2-b)及び、式(2-c)及び式(2B)：



[式(2-a)、式(2-b)、及び式(2-c)及び式(2B)中

、

$R^{F1}$ は、 $-(R^f)_p - R^F - (O)_q -$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^F$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4} = CR^{f4}_2$ 、フッ素原子又は臭素原子を表し、

、

$R^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式(2-a)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、  
 式(2-b)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、  
 式(2-c)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、  
 式(2B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]  
 から選ばれる基である、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項4]

前記式(1)は、以下の式(1-a)：

[化2]



[式(1-a)中、

$\text{A}^a$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミド-ジイル基を表し、

$\text{Ar}^a$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$n_a$ は、1以上の整数を表し、

式(1-a)中に1個又はそれ以上の $\text{C}_{1-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項5]

前記式(1)は、以下の式(1-b)：

[化3]



[式(1-b)中、

$\text{Ar}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $\text{C}_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{L}^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$

CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>2</sup>-CO-及びCO-NR<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる1種を表し、

R<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

R<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

n bは、1以上の整数を表し、

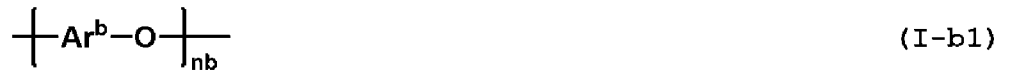
式(1-b)中に1個又はそれ以上のC<sub>2-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項6]

前記式(1-b)は、以下の式(1-b1)、(1-b2)、(1-b3)、(1-b4)、(1-b5)、(1-b6)又は(1-b7)：

[化4]



[式 (I-b1)、(I-b2)、(I-b3)、(I-b4)、(I-b5)、(I-b6) 又は (I-b7) 中、

Ar<sup>b</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

nbは、1以上の整数を表し、

式 (I-b1)、(I-b2)、(I-b3)、(I-b4)、(I-b5)、(I-b6) 及び (I-b7) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上のC<sub>2-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項5に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項7]

前記式 (I) は、以下の式 (I-c) :

[化5]



[式 (I-c) 中、

Ar<sup>c1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上

の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$A r^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^{c1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{c2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$A r^{c1}$ と $A r^{c2}$ との組合せ、及び、 $L^{c1}$ と $L^{c2}$ との組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、一方の基が他方の基と異なる基であり、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

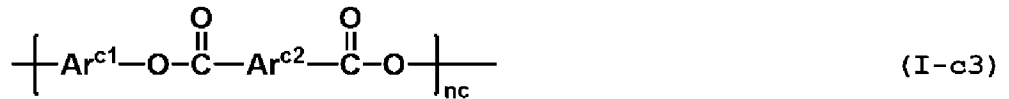
$n_c$ は、1以上の整数を表し、

式(1-c)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項8] 前記式 (I-c) は、以下の式 (I-c1)、(I-c2) 又は (I-c3) :

[化6]



[式 (I-c1)、(I-c2) 又は (I-c3) 中、

$\text{Ar}^{\text{c}1}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $\text{C}_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{\text{c}2}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $\text{C}_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

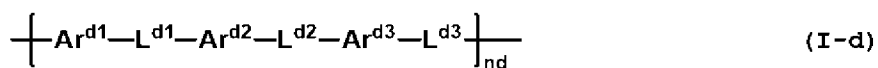
$\text{nc}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式 (I-c1)、(I-c2) 及び (I-c3) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の  $\text{C}_{2-20}$  含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項7に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項9] 前記式 (I) は、以下の式 (I-d) :

[化7]



[式 (I-d) 中、

$\text{Ar}^{\text{d}1}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $\text{C}_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{\text{d}2}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上

の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$Ar^{d3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^{d1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{d2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{d3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$Ar^{d1}$ 、 $Ar^{d2}$ 及び $Ar^{d3}$ の組合せ、ならびに、 $L^{d1}$ 、 $L^{d2}$ 及び $L^{d3}$ の組合せの少なくとも1つの組合せにおいて、1つの基は、他の2つの基の少なくとも一方と異なる基であり、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$n_d$  は、1以上の整数を表し、

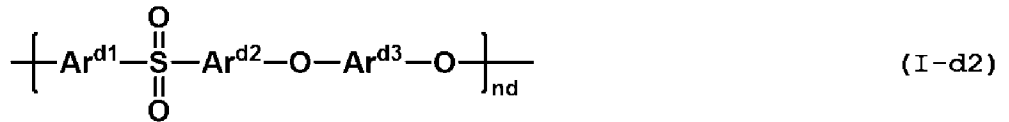
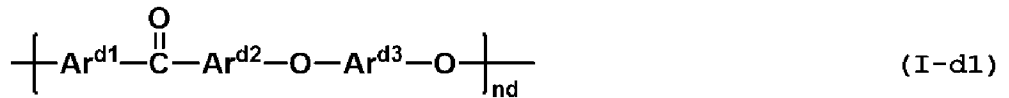
式 (1-d) 中に1個又はそれ以上の  $C_{2-20}$  含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項10]

前記式 (1-d) は、以下の式 (1-d1) 又は (1-d2) :

[化8]



[式 (1-d1) 又は (1-d2) 中、

$\text{Ar}^{d1}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{d2}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$\text{Ar}^{d3}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$n_d$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

式 (1-d1) 及び (1-d2) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の  $C_{2-20}$  含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項9に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項11]

前記式 (1) は、以下の式 (1-e) :

[化9]



[式 (1-e) 中、

$A_{r^{e1}}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^{e1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{e2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$L^{e3}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$n_e$ は、1以上の整数を表し、

式 (1-e) 中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項12] 前記式 (1-e) は、以下の式 (1-e1)、(1-e2) 又は (1-e3) :

[化10]



[式 (1-e1)、(1-e2) 又は (1-e3) 中、

Ar<sup>e1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

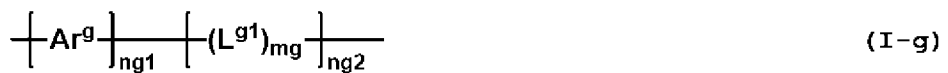
R<sup>7</sup>は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

neは、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、式 (1-e1)、(1-e2) 又は (1-e3) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上のC<sub>2-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項11に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項13] 前記式 (1) は、以下の式 (1-g) :

[化11]



[式 (1-g) 中、

Ar<sup>g</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

L<sup>g1</sup>は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂

環式炭化水素基を含む2価の基を表し、

$m g$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n g 1$  は、1以上の整数を表し、

$n g 2$  は、1以上の整数を表し、

式(1-g)中に1個又はそれ以上の $C_{2-20}$ 含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項14]

前記式(1)は、以下の式(1-h)：

[化12]



[式(1-h)中、

$A^h$ は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

$Ar^h$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$L^h$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 及び $CO-NR^2-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表

し、

$n_h$  は、1以上の整数を表し、

式 (I-h) 中に1個又はそれ以上の  $C_{1-20}$  含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項15]

前記式 (I-h) は、以下の式 (I-h1) :

[化13]



[式 (I-h1) 中、

$A^h$  は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

$Ar^h$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$n_h$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、

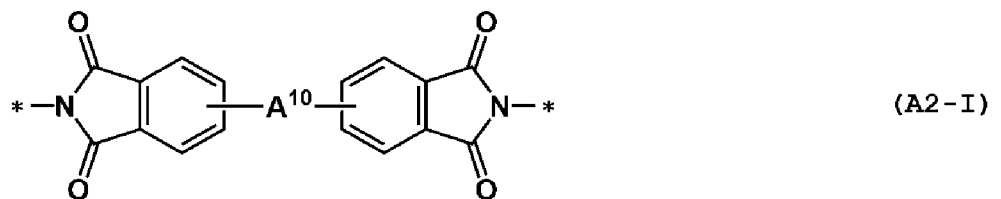
式 (I-h1) 中に、それぞれ、1個又はそれ以上の  $C_{1-20}$  含フッ素有機基を有する。]

で表される、請求項14に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項16]

A は、以下の式 (A2-1) :

[化14]

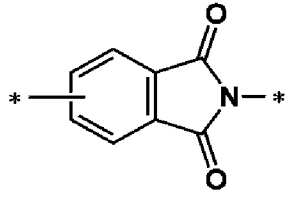


[式 (A2-1) 中、 $A^{10}$  は、単結合又は2価の有機基を表し、

\*は結合手を表す。]

又は以下の式 (A2-11)

[化15]



(A2-II)

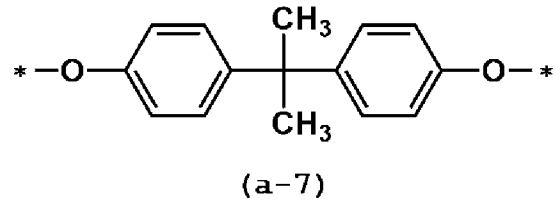
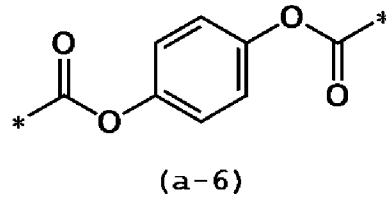
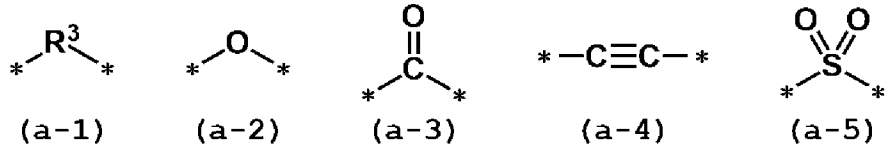
[式 (A2-11) 中、\*は結合手を表す。]

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項17]

A<sup>10</sup>は、単結合及び式 (a-1) ~ (a-7) :

[化16]



[式 (a-1) ~ (a-7) 中、

R<sup>3</sup>は、フッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

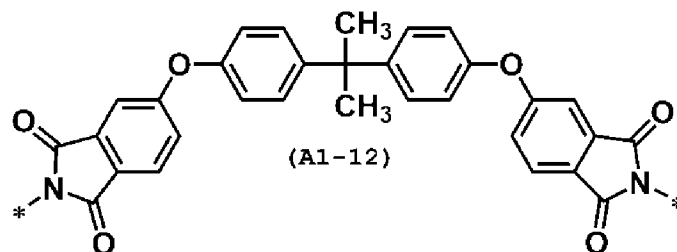
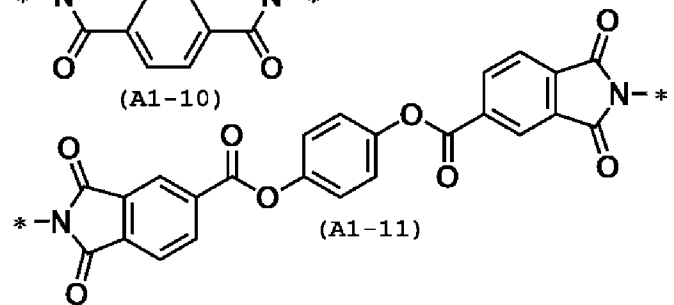
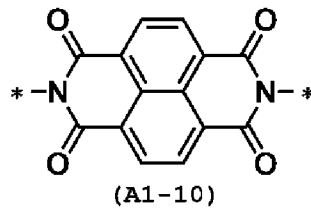
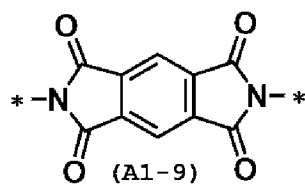
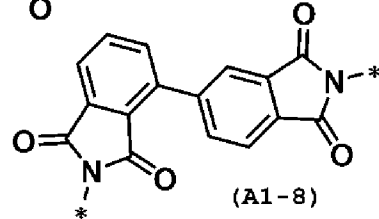
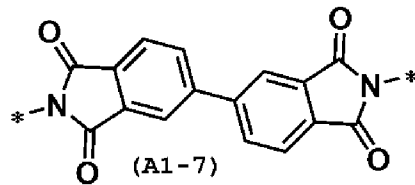
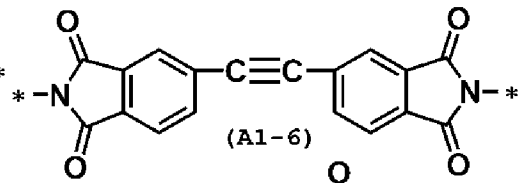
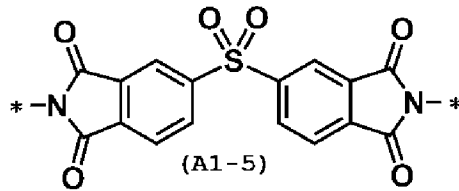
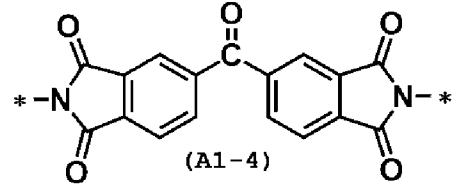
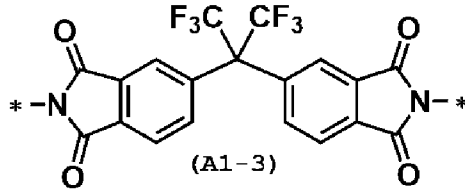
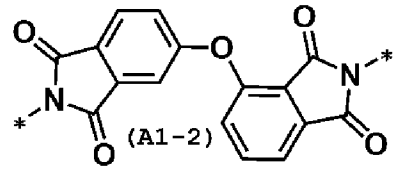
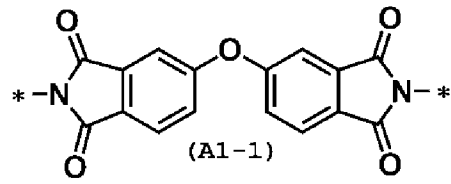
\*は結合手を表す。]

で表される基から選ばれる1種である、請求項16に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

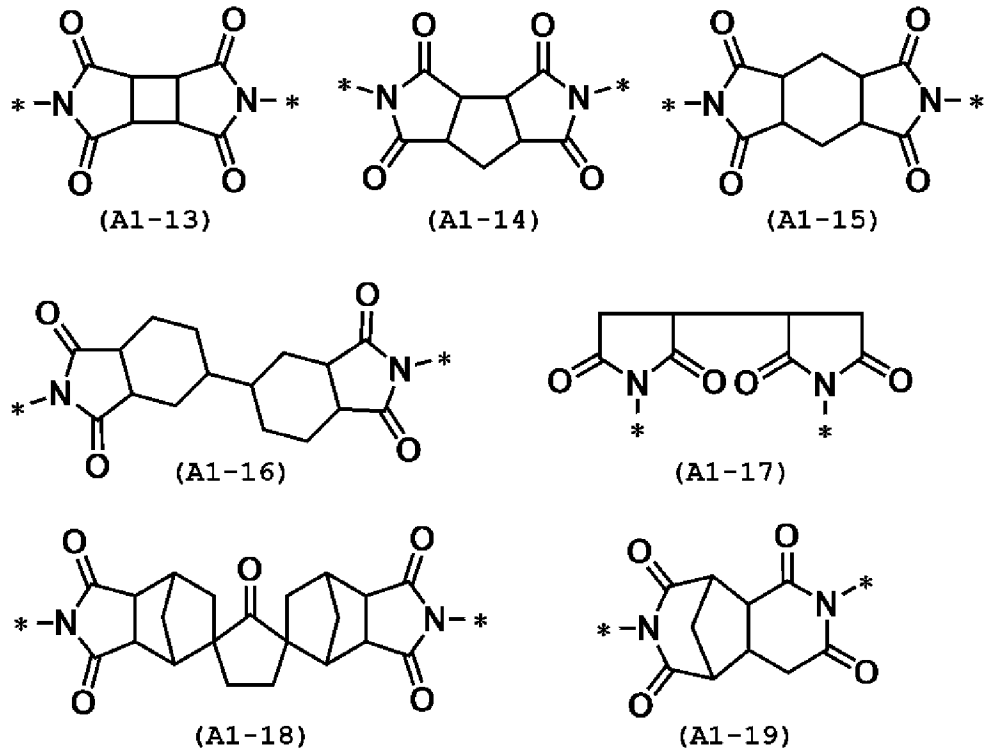
[請求項18]

Aは、以下の式 (A1-1) ~ (A1-19) :

[化17]



[化18]

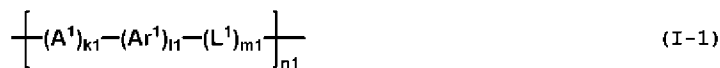


[式中 (A1-1) ~ (A1-19) 中、\*は結合手を表す。]

で表される基から選ばれる1種である、請求項14に記載の含フッ素芳香族ポリマー。

[請求項19] 以下の式(1-1) :

[化19]



[式(1-1)中、

A<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミド基を表し、

A<sup>r1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

L<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>11</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>12</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O

—CO—O—、—SO<sub>2</sub>—、—NR<sup>12</sup>—CO—及びCO—NR<sup>12</sup>—からなる群より選ばれる1種を表し、

R<sup>11</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

R<sup>12</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

k<sub>1</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

l<sub>1</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

m<sub>1</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

n<sub>1</sub>は、1以上の整数を表し、

n<sub>1</sub>を付して括弧で括られた単位において、k<sub>1</sub>、l<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、

式(1-1)中に1個またそれ以上のC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表される含フッ素芳香族ポリマーの製造方法であって、

以下の式(1-2)：

[化20]



[式(1-2)中、

A<sup>2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

A<sup>r2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の

置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

Lは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-R^{21}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{22}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{22}-CO-$ 及び $CO-NR^{22}-$ からなる群より選ばれる1種を表し、

$R^{21}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{3-16}$ 脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

$R^{22}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

$k_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$l_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

$m_2$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

$n_2$ は、1以上の整数を表し、

$n_2$ を付して括弧で括られた単位において、 $k_2$ 、 $l_2$ 及び $m_2$ を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意である。]

で表される芳香族ポリマーと、以下の式(11)：



[式(11)中、 $R^{f1}$ は、 $C_{1-20}$ 含フッ素有機基を表す。]

で表される化合物とを反応させることを含む、製造方法。

[請求項20]

以下の式(1-1)：

[化21]



[式 (I-1) 中、

A<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、脂肪族又は芳香族イミドージル基を表し、

A<sup>r1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

L<sup>1</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、-R<sup>11</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>12</sup>-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>12</sup>-CO-及びCO-NR<sup>12</sup>-からなる群より選ばれる1種を表し、

R<sup>11</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基、及び、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>3-16</sub>脂環式炭化水素基を含む2価の基から選ばれる1種を表し、

R<sup>12</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基又は水素原子を表し、

k<sub>1</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

l<sub>1</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、1以上4以下の整数を表し、

m<sub>1</sub>は、各出現においてそれぞれ独立して、0以上4以下の整数を表し、

n<sub>1</sub>は、1以上の整数を表し、

n<sub>1</sub>を付して括弧で括られた単位において、k<sub>1</sub>、l<sub>1</sub>及びm<sub>1</sub>を付して括弧で括られた単位の出現順序は任意であり、及び、

式 ( I - 1 ) 中に、 1 個又はそれ以上の  $C_{1-20}$  含フッ素有機基を有する。]

で表される含フッ素芳香族ポリマーの製造方法であって、

芳香族モノマーと、以下の式 ( I I ) :



[式 ( I I ) 中、  $R^{f1}$  は、  $C_{1-20}$  含フッ素有機基を表す。]

で表される化合物とを反応させて、含フッ素芳香族モノマーを得ること、及び、

前記含フッ素芳香族モノマーをモノマーとして用いて、含フッ素芳香族ポリマーを得ることを含む、製造方法。

[請求項21]

前記芳香族モノマーが、式 ( I I I ) :



[式 ( I I I ) 中、

$A r^3$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 1 個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基を含む 2 価の基を表し、

$R^4$  は、各出現においてそれぞれ独立して、  $-OH$ 、  $-NH_2$ 、 フッ素原子又は塩素原子を表す。]

で表される、請求項 20 に記載の製造方法。

[請求項22]

前記含フッ素芳香族モノマーと、第 2 のモノマーとを反応させて、含フッ素芳香族ポリマーを得ることを含む、請求項 20 に記載の製造方法。

[請求項23]

前記第 2 のモノマーが、 1 分子中に、アミノ基又は水酸基と反応し得る基を 2 個以上有するモノマーである、請求項 22 に記載の製造方法。

[請求項24]

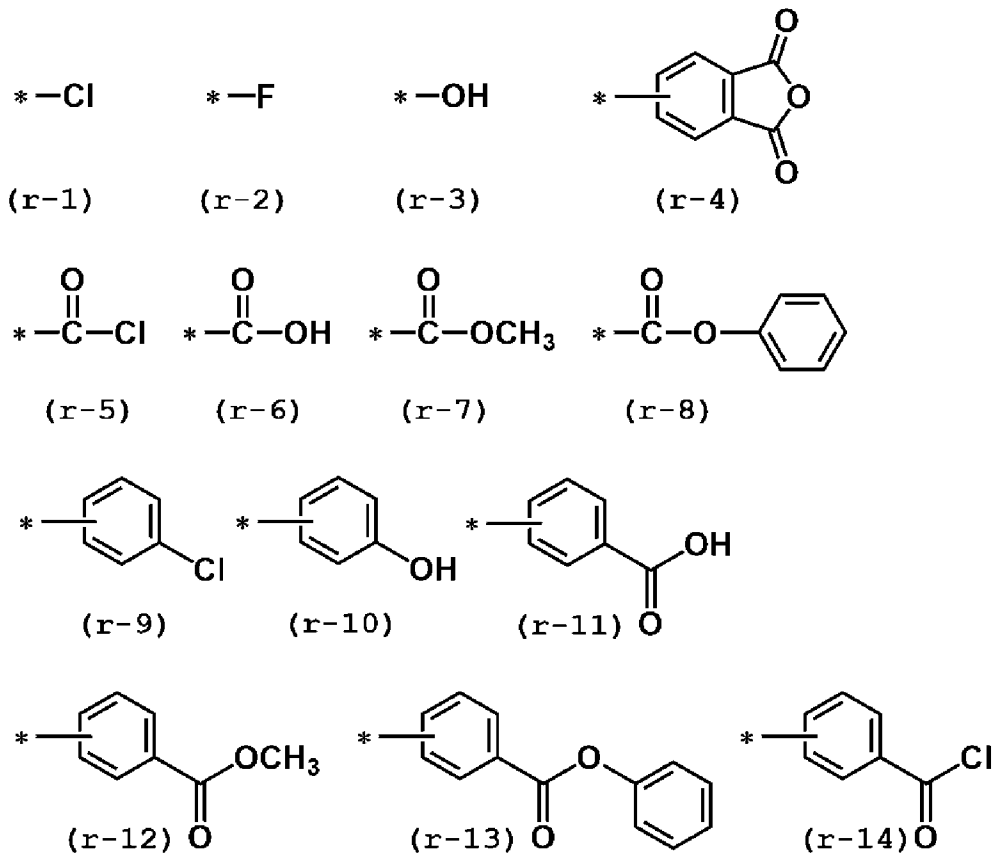
前記第 2 のモノマーが、以下の式 ( I V ) :



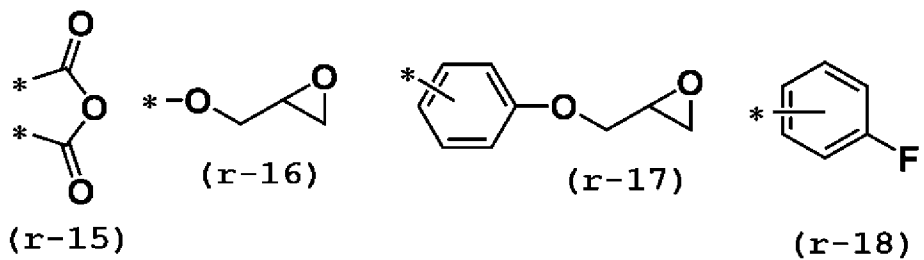
[式 ( I V ) 中、

R<sup>5</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、以下の式 (r-1) ~ (r-18) :

[化22]



[化23]

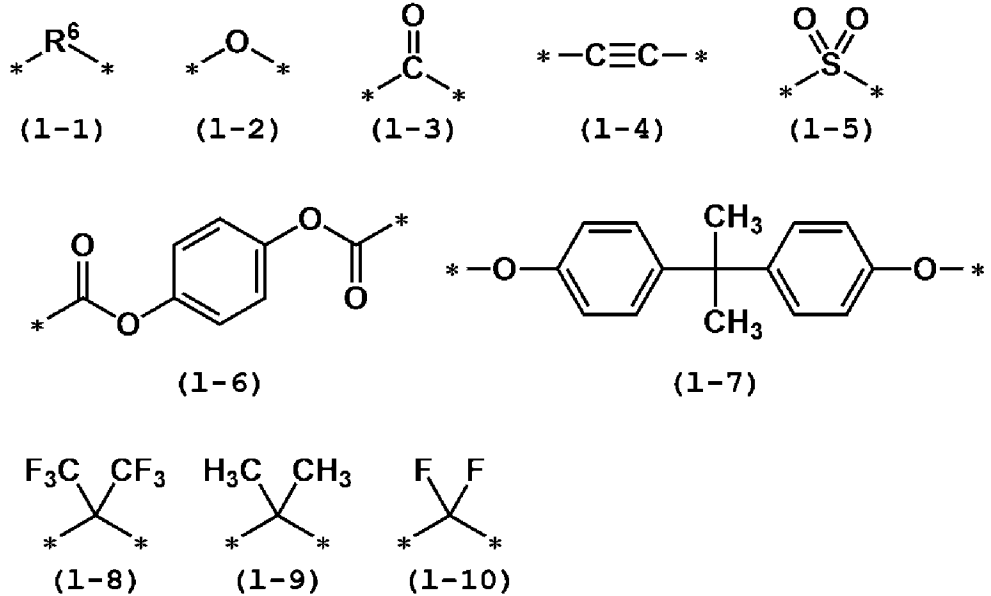


[式 (r-1) ~ (r-18) 中、\*は結合手を表す。]

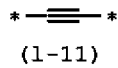
から選ばれる1種を表し、

L<sup>10</sup>は、以下の式 (l-1) ~ (l-11) :

[化24]



[化25]



[式 (1-1) ~ (1-11) 中、 $R^6$ は、単結合、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基、又は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい2価の $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を表し、

\*は結合手を表す。]

から選ばれる1種を表す。]

で表される化合物である、請求項22に記載の製造方法。

[請求項25]

下記の式 (111-1) :



[式 (111-1) 中、

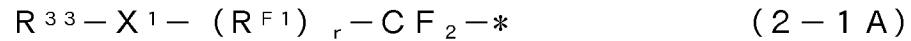
$Ar^{31}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基を含む2価の基を表し、

$R^{41}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、グリシジルオキシ基、フッ素原子又は塩素原子を表し、

式 (111-1) 中に、1個又はそれ以上のC<sub>1-20</sub>含フッ素有機基を有する。]

で表され、

前記C<sub>1-20</sub>含フッ素有機基は、以下の式 (2-1A) 及び式 (2B) :



[式 (2-1A) 及び式 (2B) 中、

R<sup>F1</sup>は、-(R<sup>f</sup>)<sub>p</sub>-R<sup>F</sup>-(O)<sub>q</sub>-を表し、

R<sup>f</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基を表し、

R<sup>F</sup>は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

X<sup>1</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキレン基又は単結合を表し、

R<sup>33</sup>は、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいC<sub>6-20</sub>芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、-COOR<sup>f2</sup>、-OR<sup>f2</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>f3</sup>、-CR<sup>f4</sup>=CR<sup>f5</sup><sub>2</sub>、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

R<sup>f2</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基又は水素原子を表し、

R<sup>f3</sup>は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-16</sub>アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

R<sup>f4</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

pは、0又は1であり、qは、0又は1であり、rは、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式 (2-1A) に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり

、

式 (2B) に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる1又はそれ以上で表される、含フッ素芳香族モノマー。

[請求項26]

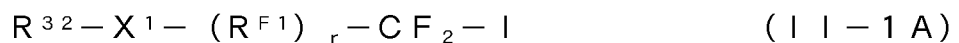
基材と、該基材の表面に、表面処理剤により形成された層とを含み

、

前記基材が、芳香族ポリマーを含み、

前記表面処理剤が、以下の式 (11-1A) 及び式 (11-1B)

:



[式 (11-1A) 及び式 (11-1B) 中、

$R^{F1}$  は、 $-(R^f)_p-R^F-(O)_q-$  を表し、

$R^f$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基を表し、

$R^F$  は、2価のフルオロ (ポリ) エーテル基を表し、

$X^1$  は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$  は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい  $C_{6-20}$  芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよいシルセスキオキサン残基、 $-COOR^{f2}$ 、 $-OR^{f2}$ 、 $-SO_2R^{f3}$ 、 $-CR^{f4}=CR^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$R^{f2}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  アルキル基又は水素原子を表し、

$R^{f3}$  は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていても

もよい $C_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$R^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式(11-1A)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(11-1B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる1又はそれ以上で表される化合物を含む、物品。

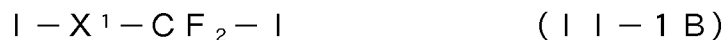
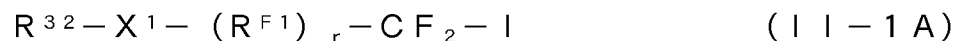
[請求項27]

基材と表面処理剤とを反応させて、基材の表面に層を形成することを含み、

前記基材が、芳香族ポリマーを含み、

前記表面処理剤が、以下の式(11-1A)及び式(11-1B)

:



[式(11-1A)及び式(11-1B)中、

$R^{f1}$ は、 $-(R^f)_p-R^f-(O)_q-$ を表し、

$R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基を表し、

$R^f$ は、2価のフルオロ(ポリ)エーテル基を表し、

$X^1$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキレン基又は単結合を表し、

$R^{32}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-16}$ アルキル基、1個又はそれ以上の置換基を有していてもよい $C_{6-20}$ 芳香族炭化水素基、1個又はそれ以上の置換基を有し

ていてもよいシルセスキオキサン残基、 $-\text{COOR}^{f2}$ 、 $-\text{OR}^{f2}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{f3}$ 、 $-\text{CR}^{f4}=\text{CR}^{f4}_2$ 、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、

$\text{R}^{f2}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキル基又は水素原子を表し、

$\text{R}^{f3}$ は、1個又はそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい $\text{C}_{1-16}$ アルキル基、フッ素原子又は水素原子を表し、

$\text{R}^{f4}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、

$p$ は、0又は1であり、 $q$ は、0又は1であり、 $r$ は、0又は1であり、

\*は結合手を表し、

式(11-1A)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下であり、

式(11-1B)に含まれる炭素原子の数は、1以上20以下である。]

から選ばれる1又はそれ以上で表される化合物を含む、物品の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029312

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 64/10</i> (2006.01)i; <i>C08G 69/42</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08G 83/00</i> (2006.01)i FI: C08G73/10; C08G64/10; C08G69/42; C08G83/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G64/10; C08G69/42; C08G73/10; C08G83/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-536394 A (ENTEGRIS, INC.) 13 December 2007 (2007-12-13) claims, paragraph [0027]	1-19, 26-27 20-25
X A	JP 2004-143051 A (CHISSO CORP.) 20 May 2004 (2004-05-20) claims, paragraphs [0043]-[0049], [0071]-[0085]	1-5, 7-9, 11-18, 20-25 6, 10, 19, 26-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>04 September 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>10 October 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/029312</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-536394 A	13 December 2007	WO 2005/111092 A1 claims, pp. 8, 9	
		US 2005/0245693 A1	
		EP 1749033 A1	
		CN 1972969 A	
		TW 200606211 A	
<hr/>			
JP 2004-143051 A	20 May 2004	(Family: none)	
<hr/>			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/10(2006.01)i; C08G 69/42(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08G 83/00(2006.01)i FI: C08G73/10; C08G64/10; C08G69/42; C08G83/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G64/10; C08G69/42; C08G73/10; C08G83/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-536394 A (インテグリス・インコーポレーテッド) 13.12.2007 (2007 - 12 - 13) 特許請求の範囲, [0027]	1-19, 26-27  20-25
X A	JP 2004-143051 A (チッソ株式会社) 20.05.2004 (2004 - 05 - 20) 特許請求の範囲, [0043]-[0049], [0071]-[0085]	1-5, 7-9, 11-18, 20-25  6, 10, 19, 26-27
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	04.09.2023	国際調査報告の発送日 10.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  堀内 建吾 4J 7885  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/029312

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-536394 A	13.12.2007	WO 2005/111092 A1 Claims, p.8-9	
		US 2005/0245693 A1	
		EP 1749033 A1	
		CN 1972969 A	
		TW 200606211 A	
JP 2004-143051 A	20.05.2004	(ファミリーなし)	