

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806029.6

C08L 29/10 (2006.01)

C08L 33/16 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

H01S 3/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100427542C

[22] 申请日 2002.3.6 [21] 申请号 02806029.6

[30] 优先权

[32] 2001.3.8 [33] JP [31] 064771/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002057 2002.3.6

[87] 国际公布 WO2002/072696 日 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.5

[73] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 荒木孝之 田中义人 小松雄三

安藤善人

[56] 参考文献

CN1094071A 1994.3.26

JP2001226313A 2001.8.21

US5581398A 1996.12.3

US51112526A 1992.5.5

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

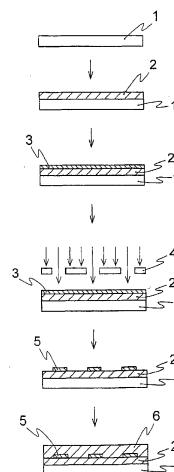
权利要求书 7 页 说明书 52 页 附图 1 页

[54] 发明名称

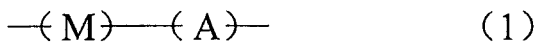
含有具有官能团的含氟聚合物的光学材料

[57] 摘要

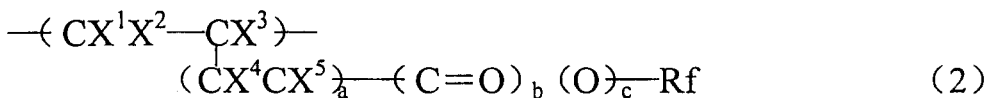
提供一种光学材料，所述光学材料是作为光通信等的光学材料的优异的有机组合物，其含有具有官能团的含氟聚合物和稀土金属离子，所述具有官能团的含氟聚合物侧链中含有至少一个的酮基结构，且在 1290 ~ 1320nm、1530 ~ 1570nm 和 600 ~ 900nm 的波长范围的吸光系数的最大值为 1cm^{-1} 以下，而且所述稀土金属离子为是选自铒(Er)离子、铥(Tm)离子、镨(Pr)离子、铽(Ho)离子、钕(Nd)离子和铕(Eu)离子中的至少一种。



1. 一种用于光放大材料的含氟树脂组合物,其特征为,所述含氟树脂组合物是由(I)具有官能团的含氟聚合物和(II)以离子计算,0.001重量%-25重量%稀土金属离子形成的组合物,其中所述具有官能团的含氟聚合物(I)如式(1)所示,是含有0.1~100摩尔%的结构单元M和0~99.9摩尔%的结构单元A的含氟聚合物,所述式(1)是:



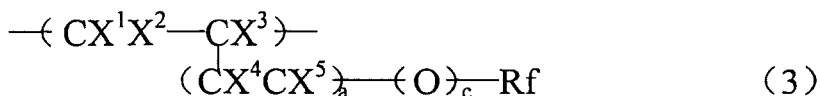
式(1)中的结构单元M如式(2)所示,是由含氟乙烯型单体构成的结构单元:



式(2)中, X^1 和 X^2 相同或不同,是H或F; X^3 是H、F、 CH_3 或 CF_3 ; X^4 和 X^5 相同或不同,是H、F或 CF_3 ; Rf是具有1~5个 >C=O , 并且除去 C=O 的碳,还具有1~50个碳原子的含氟亚烷基或除去 C=O 的碳,还具有2~100个碳原子的含醚键的含氟亚烷基; a是0~3的整数; b和c相同或不同,是0或1;

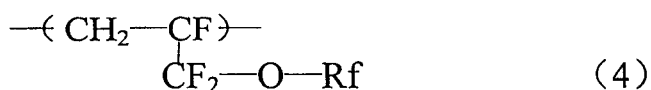
式(1)中的结构单元A是由可以同结构单元M共聚的单体构成的结构单元。

2. 如权利要求1所述的含氟树脂组合物,其特征为,所述具有官能团的含氟聚合物(I)是式(1)中所示的结构单元M是结构单元M1的含氟聚合物,其中结构单元M1如式(3)所示,是由含氟乙烯型单体构成的结构单元M1:



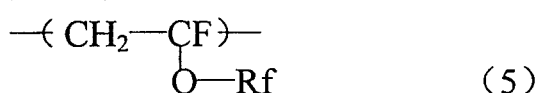
式(3)中, X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、Rf、a和c同上所述。

3. 如权利要求1所述的含氟树脂组合物,其特征为,所述具有官能团的含氟聚合物(I)是式(1)中所示的结构单元M是结构单元M2的含氟聚合物,其中结构单元M2如式(4)所示,是由含氟乙烯型单体构成的结构单元M2:



式(4)中 Rf 同上所述。

4. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物,其特征为,所述具有官能团的含氟聚合物(I)是式(1)中所示的结构单元 M 是结构单元 M3 的含氟聚合物,其中结构单元 M3 如式(5)所示,是由含氟乙烯型单体构成的结构单元 M3:



式(5)中 Rf 同上所述。

5. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物,其特征为,所述式(2)中 Rf 是 $\text{—Rf}^1\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—Y}^1$, 该式中 Y^1 是 H、OH、 R^1 或 OR^2 , R^1 和 R^2 相同或不同,是具有 1~10 个碳原子的烃基; Rf^1 是具有 1~50 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~100 个碳原子的含氟亚烷基。

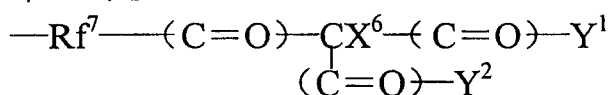
6. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物,其特征为,所述式(2)中 Rf 是 $\text{—Rf}^2\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—Rf}^3$, 该式中 Rf^2 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟亚烷基; Rf^3 是具有 1~49 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟烷基; Rf^2 是含氟亚烷基并且 Rf^3 是含氟烷基时, Rf^2 和 Rf^3 的碳原子的总数在 50 以下; Rf^2 和 Rf^3 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf^2 和 Rf^3 的碳原子的总数在 100 以下。

7. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物,其特征为,所述式(2)中 Rf 是 $\text{—Rf}^4\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—CX}^6\text{X}^7\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—Y}^1$, 该式中 X^6 是 H 或 D; X^7 是 H、D、卤原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或其氢原子的部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基; Y^1 是 H、D、OH、OD、 R^1 或 OR^2 , R^1 和 R^2 相同或不同,是具有 1~10 个碳原子的烃基或其氢原子部分或全部被重氢取代的烃基; Rf^4 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟亚烷基。

8. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物,其特征为,所述式(2)中 Rf 是 $\text{—Rf}^5\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—CX}^6\text{X}^7\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—Rf}^6$, 该式中 X^6 是 H、D 或卤

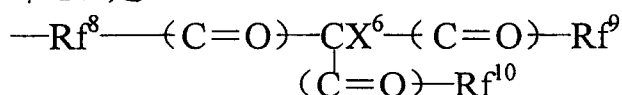
原子； X^7 是 H、D、卤原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或其氢原子的部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基； Rf^5 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基； Rf^6 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基； Rf^5 是含氟亚烷基并且 Rf^6 是含氟烷基时， Rf^5 和 Rf^6 的碳原子的总数在 49 以下， Rf^5 和 Rf^6 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时， Rf^5 和 Rf^6 的碳原子的总数在 99 以下。

9. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物，其特征为，所述式 (2) 中 Rf 是



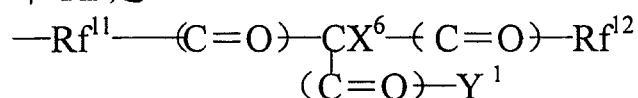
该式中 X^6 是 H、D 或卤素原子； Y^1 和 Y^2 相同或不同，是 H、D、OH、OD、 R^1 或 OR^2 ， R^1 和 R^2 相同或不同，是具有 1~10 个碳原子的烃基或其氢原子部分或全部被重氢取代的烃基； Rf^7 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟亚烷基。

10. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物，其特征为，所述式 (2) 中 Rf 是



该式中 X^6 是 H、D 或卤素原子； Rf^8 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基； Rf^9 和 Rf^{10} 相同或不同，是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基； Rf^8 是含氟亚烷基并且 Rf^9 和 Rf^{10} 都是含氟烷基时， Rf^8 、 Rf^9 和 Rf^{10} 的碳原子的总数在 49 以下， Rf^8 、 Rf^9 和 Rf^{10} 中一个或二个是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时， Rf^8 、 Rf^9 和 Rf^{10} 的碳原子的总数在 99 以下。

11. 如权利要求 1 所述的含氟树脂组合物，其特征为，所述式 (2) 中 Rf 是

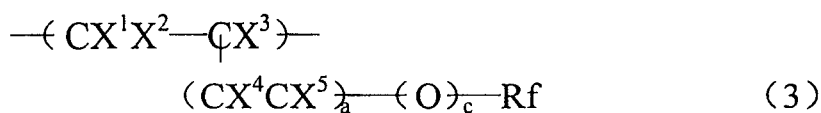


该式中 X^6 是 H、D 或卤素原子； Y^1 是 H、D、OH、OD、 R^1 或 OR^2 ， R^1

除去 C=O 的碳,还具有 1~50 个碳原子的含氟亚烷基或除去 C=O 的碳,还具有 2~100 个碳原子的含醚键的含氟亚烷基; a 是 0~3 的整数; b 和 c 相同或不同,是 0 或 1;

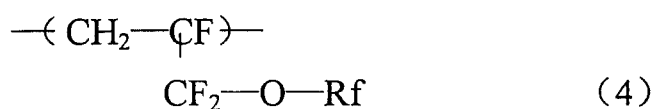
式 (1) 中的结构单元 A 是由可以同结构单元 M 共聚的单体构成的结构单元。

18. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物,其特征为,所述具有官能团的含氟聚合物 (I) 是式 (1) 中所示的结构单元 M 是结构单元 M1 的含氟聚合物,其中结构单元 M1 如式 (3) 所示,是由含氟乙烯型单体构成的结构单元 M1:



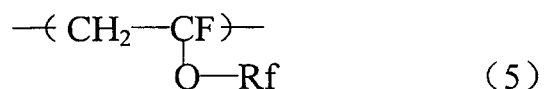
式 (3) 中, X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、Rf、a 和 c 同上所述。

19. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物,其特征为,所述具有官能团的含氟聚合物 (I) 是式 (1) 中所示的结构单元 M 是结构单元 M2 的含氟聚合物,其中结构单元 M2 如式 (4) 所示,是由含氟乙烯型单体构成的结构单元 M2:



式 (4) 中 Rf 同上所述。

20. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物,其特征为,所述具有官能团的含氟聚合物 (I) 是式 (1) 中所示的结构单元 M 是结构单元 M3 的含氟聚合物,其中结构单元 M3 如式 (5) 所示,是由含氟乙烯型单体构成的结构单元 M3:



式 (5) 中 Rf 同上所述。

21. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物,其特征为,所述式 (2) 中 Rf 是 —Rf¹—(C=O)—Y¹, 该式中 Y¹ 是 H、OH、R¹ 或 OR², R¹ 和 R² 相同或不同,是具有 1~10 个碳原子的烃基; Rf¹ 是具有 1~50 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~100 个碳原子的含氟亚烷

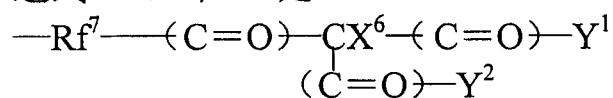
基。

22. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物, 其特征为, 所述式 (2) 中 Rf 是 $\text{—Rf}^2\text{—(C=O)—Rf}^3$, 该式中 Rf² 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟亚烷基; Rf³ 是具有 1~49 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟烷基; Rf² 是含氟亚烷基并且 Rf³ 是含氟烷基时, Rf² 和 Rf³ 的碳原子的总数在 50 以下; Rf² 和 Rf³ 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf² 和 Rf³ 的碳原子的总数在 100 以下。

23. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物, 其特征为, 所述式 (2) 中 Rf 是 $\text{—Rf}^4\text{—(C=O)—CX}^6\text{X}^7\text{—(C=O)—Y}^1$, 该式中 X⁶ 是 H 或 D; X⁷ 是 H、D、卤原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或其氢原子的部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基; Y¹ 是 H、D、OH、OD、R¹ 或 OR², R¹ 和 R² 相同或不同, 是具有 1~10 个碳原子的烃基或其氢原子部分或全部被重氢取代的烃基; Rf⁴ 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟亚烷基。

24. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物, 其特征为, 所述式 (2) 中 Rf 是 $\text{—Rf}^5\text{—(C=O)—CX}^6\text{X}^7\text{—(C=O)—Rf}^6$, 该式中 X⁶ 是 H、D 或卤原子; X⁷ 是 H、D、卤原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或其氢原子的部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基; Rf⁵ 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基; Rf⁶ 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基; Rf⁵ 是含氟亚烷基并且 Rf⁶ 是含氟烷基时, Rf⁵ 和 Rf⁶ 的碳原子的总数在 49 以下, Rf⁵ 和 Rf⁶ 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf⁵ 和 Rf⁶ 的碳原子的总数在 99 以下。

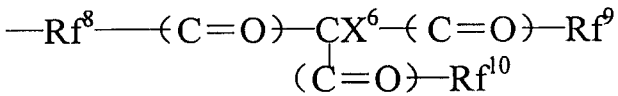
25. 如权利要求 17 所述的具有官能团的含氟聚合物, 其特征为, 所述式 (2) 中 Rf 是



该式中 X⁶ 是 H、D 或卤素原子; Y¹ 和 Y² 相同或不同, 是 H、D、OH、OD、R¹ 或 OR², R¹ 和 R² 相同或不同, 是具有 1~10 个碳原子的烃基或

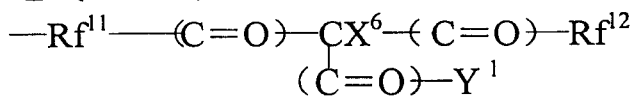
其氢原子部分或全部被重氢取代的烃基；Rf⁷是具有1~49个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有2~99个碳原子的含氟亚烷基。

26. 如权利要求17所述的具有官能团的含氟聚合物，其特征为，所述式(2)中Rf是



该式中X⁶是H、D或卤素原子；Rf⁸是具有1~48个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有2~98个碳原子的含氟亚烷基；Rf⁹和Rf¹⁰相同或不同，是具有1~48个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有2~98个碳原子的含氟烷基；Rf⁸是含氟亚烷基并且Rf⁹和Rf¹⁰都是含氟烷基时，Rf⁸、Rf⁹和Rf¹⁰的碳原子的总数在49以下，Rf⁸、Rf⁹和Rf¹⁰中一个或二个是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时，Rf⁸、Rf⁹和Rf¹⁰的碳原子的总数在99以下。

27. 如权利要求17所述的具有官能团的含氟聚合物，其特征为，所述式(2)中Rf是



该式中X⁶是H、D或卤素原子；Y¹是H、D、OH、OD、R¹或OR²，R¹和R²相同或不同，是具有1~10个碳原子的烃基；Rf¹¹是具有1~48个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有2~98个碳原子的含氟亚烷基；Rf¹²是具有1~48个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有2~98个碳原子的含氟烷基；Rf¹¹是含氟亚烷基并且Rf¹²是含氟烷基时，Rf¹¹和Rf¹²的碳原子的总数在49以下，Rf¹¹和Rf¹²任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时，Rf¹¹和Rf¹²的碳原子的总数在99以下。

含有具有官能团的含氟聚合物的光学材料

技术领域

本发明涉及由具有官能团的含氟聚合物形成的光学材料。具体涉及作为光学材料的有效组合物和适用于光通信领域中应用光放大技术和发光现象领域的材料。

背景技术

应用光导纤维网的光通信系统可以大容量和高速度地传送数据。作为光导纤维，一般是利用石英类光导纤维。但是，近年来，考虑构筑今后的家庭光网，塑料光导纤维(POF: plastics optical fiber)中正在开发被称作宽带(100m 传送 400Mbps)、低损失 GI 型的 POF。各种纤维传送中使用的光的波长频带不同，如石英类主要是 1300nm 频带和 1500nm 频带，塑料(丙烯酸)主要应用在 650nm 频带。

另外，光导纤维无论是石英类光导纤维还是塑料类光导纤维，因为在光通信系统中传播、发散、连接和转换时产生损失，导致光信号衰减。光信号的衰减是远距离传送中的主要问题。因此，为了补偿光信号衰减，必需应用光放大器。

作为应用石英类的光导纤维网的光通信系统用光放大器，有例如文献([Er ドープ光ファイバによる光増幅とその応用]，中沢正隆，应用物理第 59 卷，第 9 号，pp. 1175-1192(1990))中报道的所谓纤维型光放大器。该放大器利用铒(Er)阳离子原子中的电子在可视~近红外范围的光线的激发下，产生约 1500nm 频带波长的荧光的现象。

另外，发光体实际应用在含有稀土金属离子的无机玻璃和激光光线用电子设备等中。但是，因为发光体的制造和加工的困难，现在，其用途还受到限制。另外，虽然在特开昭 64-26583 号公报中提出了以聚合物的组合物作为发光体，但是其发光强度低。

但是,用铒涂覆的光纤维的光放大器(EDFA)要放大 30dB(1000 倍)需要用 20~30 米长的放大用光纤维。其原因是,例如 1550nm 频带用的纤维型光放大器是通过对石英类纤维用铒离子(Er^{3+})上漆得到的,涂覆量过多时涂料离子相互聚集形成集块,导致放大作用降低。因此,需要将涂料量稀释成 10~1000ppm,并且增长纤维才能得到放大作用。所以,纤维型光放大器(玻璃类)限制了缩短光放大器的作用长度。即,限制了光放大器的小型化和低价化。

另外,因为基础材料是无机玻璃材料,所以不一定能够满足韧性和成形加工性的要求。

而且,纤维型光放大器(玻璃类)很难获得平面型的光放大器。这不利于光放大器和其他光学元件构建光集成电路。

作为发光体的无机类设备,也因为制造和加工的困难,造成了其用途受到限制。

另外,还研究了向有机高分子材料中添加稀土类金属阳离子。例如,特开平 5-86189 号公报公开了高分子链中混入稀土类金属离子的聚硅氧烷,所述稀土类金属离子是以含有机基团的氯硅烷和稀土元素的氯化物为原料得到的稀土金属离子。另外,特开平 5-88026 号公报公开了含有络合物的聚丙烯酸酯或聚硅氧烷材料,所述络合物是在有机溶剂中具有良好溶解性和耐氧化性的稀土金属离子的乙酰丙酮络合物类络合物。高分子学会文集,Vol. 43(1), 29(1994)中报道了合成丙烯酸或甲基丙烯酸类聚合性有机酸的稀土金属阳离子盐,并使该稀土金属阳离子负载的单体进行聚合或者共聚合,从而材料的阳离子浓度可以提高到 10 重量%。通过该方法,可以向成形加工性良好的有机高分子材料中添加高浓度的稀土金属阳离子。但是,其合成方法复杂,在工业上应用受到经济条件的制约,并且有使用的树脂限于耐热性较低的树脂的缺点。

另外,为了提高稀土金属离子在树脂中的分散性,必需使构成丙烯酸类树脂的聚合物的结构中含有高比例的碳酸根,从而导致丙烯酸类树脂的吸水性增大,因此在实际应用中不能作为疏水性的光学材料应用。

另外,耐热性也不充分,在光放大型元件的制造过程中或使用环境

下产生放大特性降低的现象。

使用光源波长为 1300nm 频带和 1500nm 频带的材料时，有机材料中碳-氢和氧-氢键在该频带有吸收，所以具有光的透过性降低的本质上的缺点。另外，以往的研究进行了用重氢(D)或氟取代该氢原子，结果虽然在一定程度上改善了透明性，但用重氢取代时，材料的吸水性没有改变；用氟取代时，当取代到能够改善透明性的程度时，有显著降低稀土金属离子的分散性、降低溶剂溶解性等缺点。另外，用氟取代时，不能提高玻璃化转化温度点，也不能解决耐热性的问题。另外，即使在利用这样的发光现象的发光体上应用，也存在着使用的聚合物的耐光性等问题。

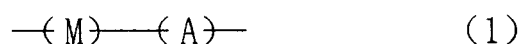
因此并没有完全解决光放大材料和发光材料领域中的问题，所以希望得到可以解决上述问题的新的光放大材料和发光材料。

发明内容

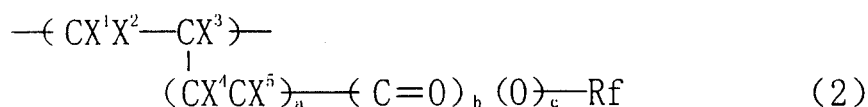
本发明者们为完成上述目的进行了仔细研究，发现了侧链中具有酮基结构的新的具有官能团的含氟聚合物，利用具有该官能团的含氟聚合物，并在此中组合稀土金属离子可以得到高性能的光学材料，即光放大材料和发光材料，还发现特别是通过在侧链末端具有酮基结构的特定的含氟聚合物中组合稀土金属离子可以作为光学材料，即光放大材料和发光材料。

基于所述发现，本发明者们完成了以下的本发明。

本发明涉及用于光学材料，即涉及用于光放大材料和发光材料的含氟树脂组合物，所述含氟树脂组合物是 (I) 具有官能团的含氟聚合物和 (II) 稀土金属离子的组合物，其中具有官能团的含氟聚合物 (I) 如式 (1) 所示，是含有 0.1~100 摩尔%的结构单元 M 和 0~99.9 摩尔%的结构单元 A 的含氟聚合物，式 (1)：

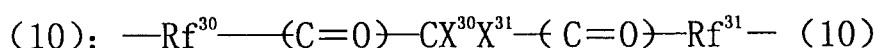


[式中结构单元 M 如式 (2) 所示，是由含氟乙烯型单体构成的结构单元



(式中 X^1 和 X^2 相同或不同, 是 H 或 F; X^3 是 H、F、 CH_3 或 CF_3 ; X^4 和 X^5 相同或不同, 是 H、F 或 CF_3 ; Rf 是具有 1~5 个 $>\text{C}=\text{O}$, 并且除去 $\text{C}=\text{O}$ 的碳, 还具有 1~50 个碳原子的含氟亚烷基或除去 $\text{C}=\text{O}$ 的碳, 还具有 2~100 个碳原子的含醚键的含氟亚烷基; a 是 0~3 的整数; b 和 c 相同或不同, 是 0 或 1), 结构单元 A 是由可以同构成结构单元 M 共聚的单体构成的结构单元]。基于本发明的光学材料, 即光放大材料和发光材料具有官能团, 虽然含氟量高, 但稀土金属离子的分散性优异, 放大率、发光强度大, 并且耐光性、耐热性优异。另外, 折射率低, 所以改善了作为发光体的特性。

另外, 作为具有官能团的含氟聚合物 (I) 可以是聚合物中含有如式



所示结构的含氟聚合物(式中 X^{30} 是 H 或 D (重氢); X^{31} 是 H、D、卤素原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或该烃基的部分或全部氢原子被重氢或卤素原子取代的所述烃基; Rf^{30} 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基; Rf^{31} 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基; Rf^{30} 是含氟亚烷基并且 Rf^{31} 是含氟烷基时, Rf^{30} 和 Rf^{31} 的碳原子的总数在 49 以下, Rf^{30} 和 Rf^{31} 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf^{30} 和 Rf^{31} 的碳原子的总数在 99 以下)。

并且, 具有官能团的含氟聚合物 (I) 也可以在聚合物中含有固化部分。

所述含氟树脂组合物是用于由具有官能团的含氟聚合物 (I) 和稀土金属离子 (II) 形成的光学材料, 即用于光放大材料和发光材料的组合物; 该具有官能团的含氟聚合物 (I) 是含氟量在 25 重量%或 25 重量%以上, 优选在 40 重量%或 40 重量%以上的非晶态含氟聚合物, 另外, 优选侧链中至少含有一个酮基结构, 并且在 1290~1320nm 的波长范围内和/或在 1530~1570nm 的波长范围内和/或在 600~900nm 的波长范围内的吸光系数最大值在 1cm^{-1} 以下的具有官能团的含氟聚合物, 并且优选稀土金属离子 (II) 是选自铒 (Er) 离子、铥 (Tm) 离子、镨 (Pr) 离子、钬 (Ho)

离子、钕（Nd）离子和铕（Eu）离子中的至少一种的含氟树脂组合物。

另外，还可以是进一步加入了活性能量射线固化引发剂（III）的固化型含氟树脂组合物。

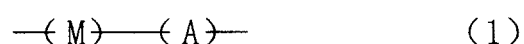
另外，本发明还涉及用于光学材料，即用于光放大材料和发光材料的该含氟树脂组合物形成的光学元件，即光放大元件和发光元件。

附图说明

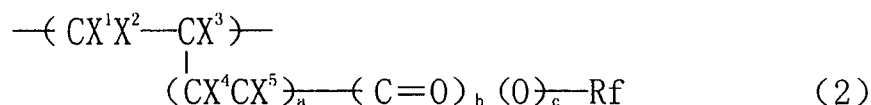
图 1 是制造本发明的光放大元件或发光元件的工程图。

具体实施形式

如上所述，用于本发明的含氟树脂组合物的具有官能团的含氟聚合物（I）如式（1）所示，是含有 0.1~100 摩尔%的结构单元 M 和 0~99.9 摩尔%的结构单元 A 的含氟聚合物，式（1）：



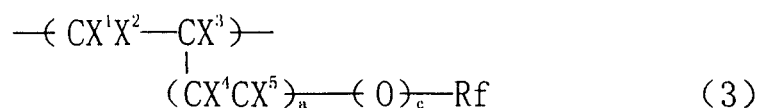
[式中结构单元 M 如式（2）所示，是由含氟乙烯型单体构成的结构单元



（式中 X¹ 和 X² 相同或不同，是 H 或 F；X³ 是 H、F、CH₃ 或 CF₃；X⁴ 和 X⁵ 相同或不同，是 H、F 或 CF₃；Rf 是具有 1~5 个 >C=O，并且除去 C=O 的碳，还具有 1~50 个碳原子的含氟亚烷基或除去 C=O 的碳，还具有 2~100 个碳原子的含醚键的含氟亚烷基；a 是 0~3 的整数；b 和 c 相同或不同，是 0 或 1），结构单元 A 是由可以同构成结构单元 M 共聚的单体构成的结构单元]。

即侧链中具有至少一个可以与稀土金属离子形成络合物或盐的酮基结构的含氟乙烯型单体构成的结构单元 M 的均聚物或以该结构单元 M 作为必要成分的共聚物。

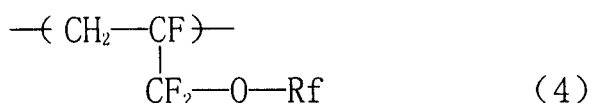
本发明中式（1）的具有官能团的含氟聚合物（I）中的结构单元 M 特别优选如式（3）所示的由含氟乙烯型单体构成的结构单元 M1：



(式中 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、Rf、a 和 c 同上所述)。

含有该结构单元 M1 的聚合物, 因为其在近红外范围的透明性(以下称近红外透明性)特别高, 不仅只用结构单元 M1 的均聚物, 而且增加结构单元 M1 组成的共聚物, 也可以提高近红外的透明性, 因此是优选的聚合物。

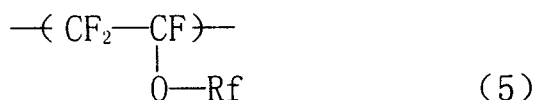
比结构单元 M1 更优选的一个例子是如式(4)所示, 由含氟乙烯型单体构成的结构单元 M2。



(式中 Rf 如上所述)。

该结构单元 M2, 是由具有至少一个的酮基结构的含氟烯丙醚构成的结构单元, 不仅近红外透明性高, 而且聚合性好, 特别是具有良好的均聚性以及与其他含氟乙烯类单体的共聚性, 所以优选该结构单元 M2。

另外, 结构单元 M1 以外的其他优选的具体例子有: 如式(5)所示由含氟乙烯型单体构成的结构单元 M3:



(式中 Rf 同上所述)。

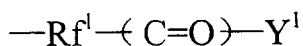
该结构单元 M3 是具有至少一个的酮基结构的含氟乙烯醚的结构单元, 不仅近红外透明性高, 而且与其他的含氟乙烯类单体的共聚性良好, 所以优选该结构单元 M3。

如上所述, 本发明中使用的式(1)的具有官能团的含氟聚合物(I)中, 结构单元 M、M1、M2 和 M3 中含有的 Rf 如上所述, 是具有 1~5 个 $>C=O$, 并且除去 $C=O$ 的碳, 还具有 1~50 个碳原子的含氟亚烷基或除去 $C=O$ 的碳, 还具有 2~100 个碳原子的含醚键的含氟亚烷基。

该 Rf 中的 $>C=O$ 的结构具有与稀土金属离子(II)形成络合物或盐的能力, 是可以与稀土金属离子形成稳定结构体的结构。因此, 推测本发明的组合物中, 例如溶液中的稀土金属盐和具有官能团的含氟聚合物

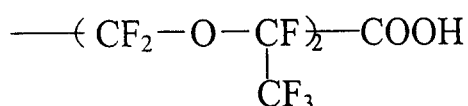
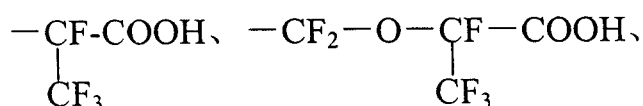
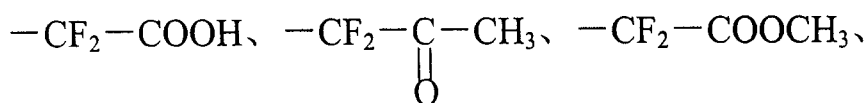
(I) 的分子间, 通过离子交换反应, 稀土金属离子 (II) 和具有官能团的含氟聚合物 (I) 可以容易地形成稳定的结构体。

作为 Rf 优选的第一个例子可以举出:

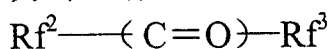


(式中, Y¹ 是 H、OH、R¹ 或 OR² (R¹ 或 R² 相同或不同, 是含有 1~10 个碳原子的烃基); Rf¹ 是具有 1~50 个碳原子的含氟亚烷基或具有 2~100 个碳原子的含有醚键的含氟亚烷基)。

作为第 1 个优选的 Rf 的具体例子有:

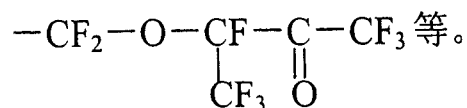
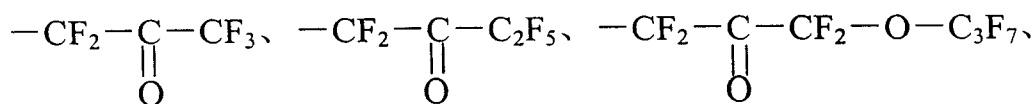


另外, 作为第 2 个优选的 Rf 可以举出:

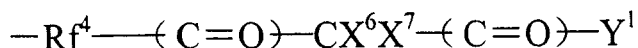


(式中, Rf² 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或具有 2~99 个碳原子的含有醚键的含氟亚烷基; Rf³ 是具有 1~49 个碳原子的含氟烷基或具有 2~99 个碳原子的含有醚键的含氟烷基; Rf² 是含氟亚烷基且 Rf³ 是含氟烷基时, Rf² 和 Rf³ 的碳原子总数在 50 或 50 以下, Rf² 和 Rf³ 的任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf² 和 Rf³ 的碳原子总数在 100 或 100 以下)。

作为上述第 2 个 Rf 的具体例子可以举出:



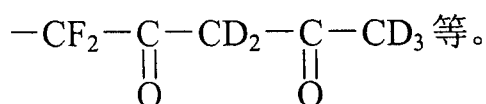
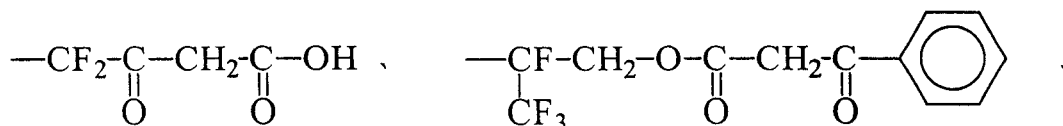
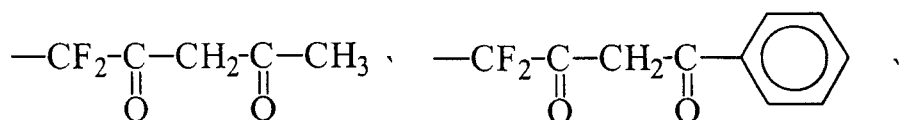
另外, 作为第 3 个优选的 Rf 可以举出:



(式中, X⁶ 是 H 或 D (重氢); X⁷ 是 H、D、卤原子或具有 1~20 个碳原

子的烃基或其氢原子的部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基; Y^1 是 H、D、OH、OD、 R^1 或 OR^2 (R^1 和 R^2 相同或不同, 是具有 1~10 碳原子的烃基或其氢原子部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基); Rf^4 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或具有 2~99 个碳原子的含有醚键的含氟亚烷基)。

作为该第 3 个 Rf 的具体例子可以举出:

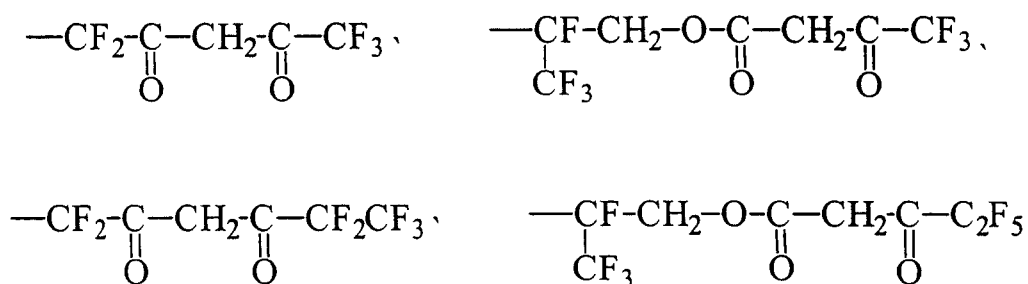


另外, 作为第 4 个优选的 Rf 可以举出:



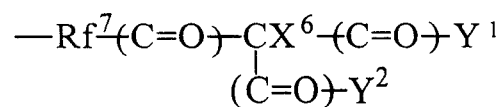
(式中, X^6 是 H、D (重氢) 或卤原子; X^7 相同或不同, 是 H、D、卤原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或其氢原子的部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基; Rf^5 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或具有 2~98 个碳原子的含有醚键的含氟亚烷基; Rf^6 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或具有 2~98 个碳原子的含有醚键的含氟烷基; Rf^5 是含氟亚烷基且 Rf^6 是含氟烷基时, Rf^5 和 Rf^6 的碳原子总数在 49 或 49 以下, Rf^5 和 Rf^6 的任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf^5 和 Rf^6 的碳原子总数在 99 或 99 以下)。

作为上述第 4 个 Rf 的具体例子可以举出:



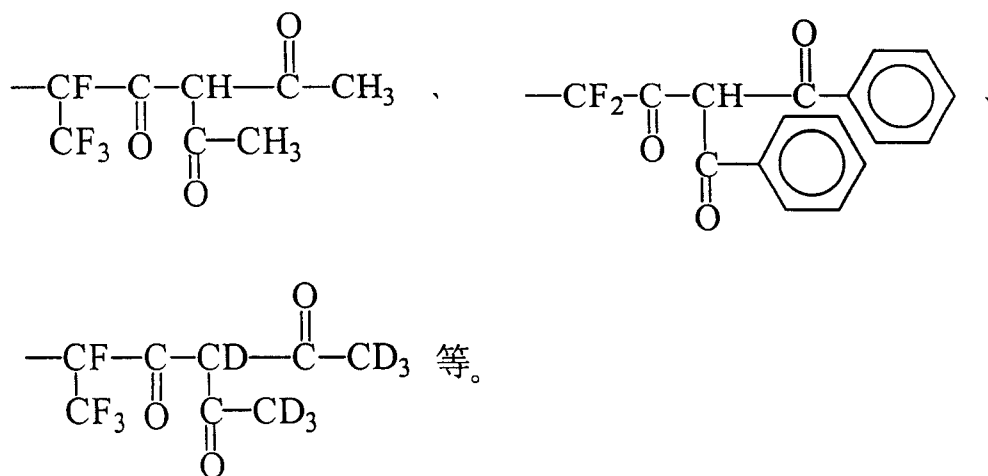
等。

作为第 5 个优选的 Rf 可以举出：



(式中, X⁶ 是 H 或 D 或卤原子; Y¹ 和 Y² 相同或不同, 是 H、D、OH、OD、R¹ 或 OR² (R¹ 和 R² 相同或不同, 是具有 1~10 碳原子的烃基或其氢原子部分或全部被重氢或卤原子取代的烃基); Rf⁷ 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或具有 2~99 个碳原子的含有醚键的含氟亚烷基)。

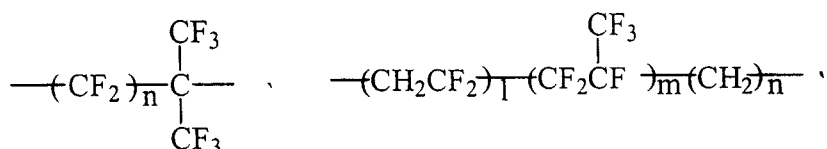
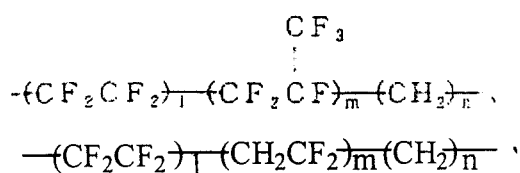
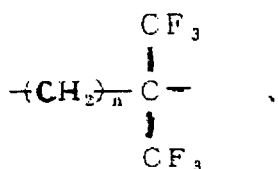
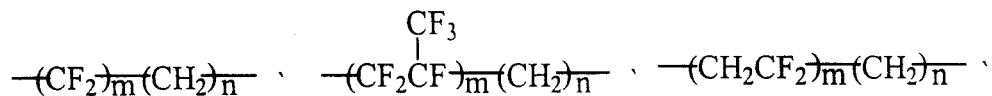
作为上述第 5 个 Rf 的具体例子可以举出：



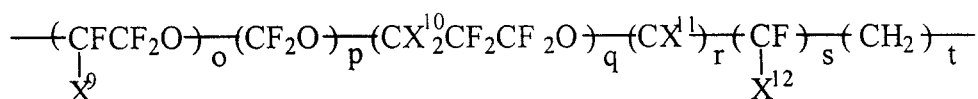
另外, 作为第 6 个优选的 Rf 可以举出：

碳原子数优选为 2~30 个, 更优选为 2~20 个。

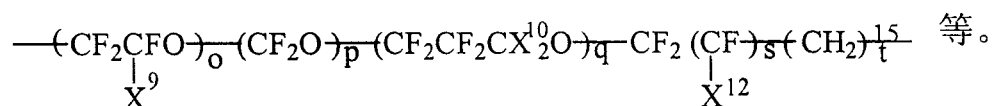
作为优选的 Rf^n 的具体例子可以举出:



(以上式中, l 为 1~10 的整数、 m 为 1~10 的整数、 n 为 0~5 的整数)



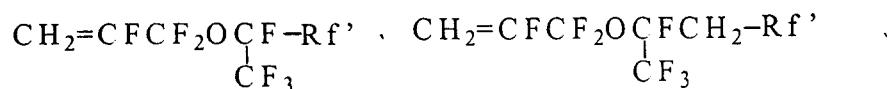
或

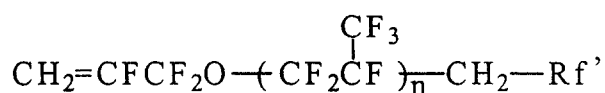
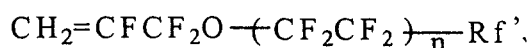
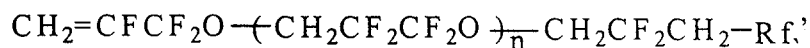
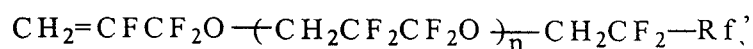
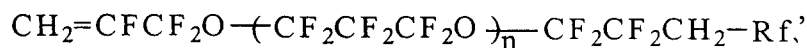
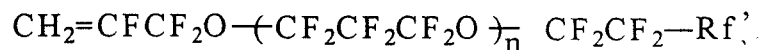
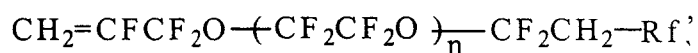
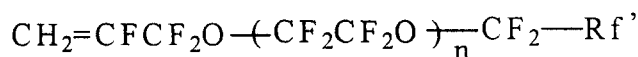
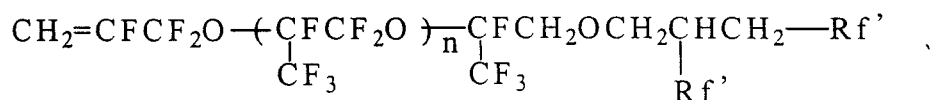
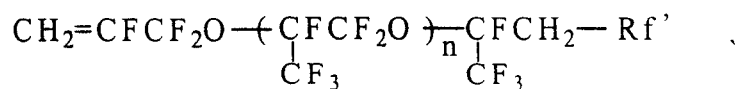
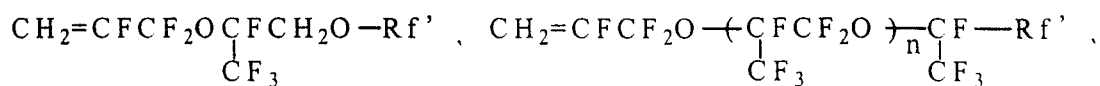


(以上式中, X^9 、 X^{12} 是 F 或 CF_3 ; X^{10} 、 X^{11} 是 H 或 F; $o+p+q$ 是 1~30 的整数; r 是 0 或 1; s 、 t 是 0 或 1)。

如上所述, 构成本发明使用的具有官能团的含氟聚合物 (I) 的结构单元 M 优选结构单元 M1, 比结构单元 M1 更优选的是结构单元 M2 和结构单元 M3。所以下面叙述结构单元 M2 和结构单元 M3 的具体例子。

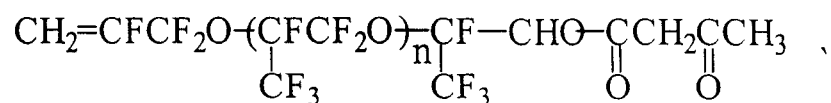
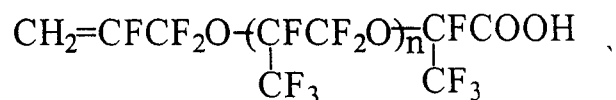
如以 Rf' 表示含有酮基的部分 (例如上述第 1~第 7 的 Rf), 作为构成结构单元 M2 的单体优选的具体例子可以举出:

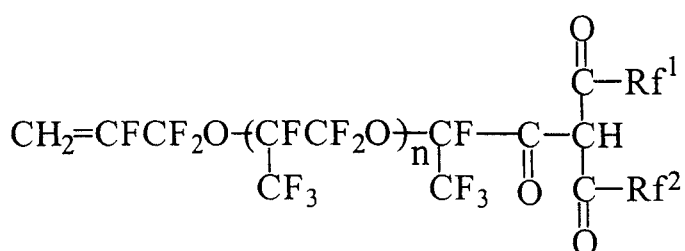
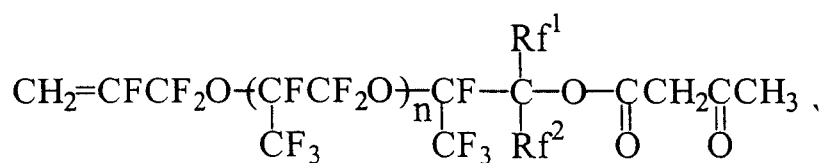
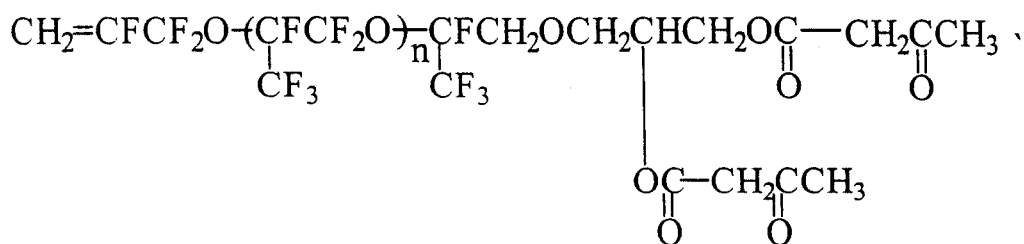




(以上, n 是 1~30 的整数)。

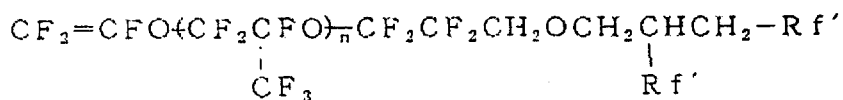
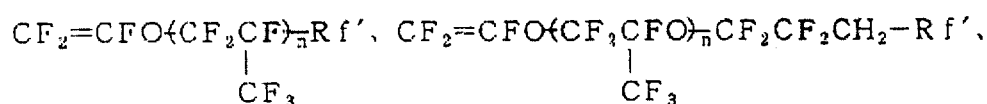
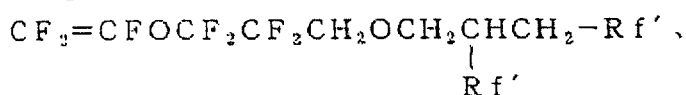
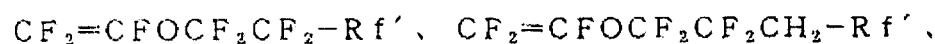
更具体的例子有:



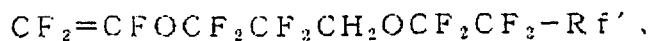
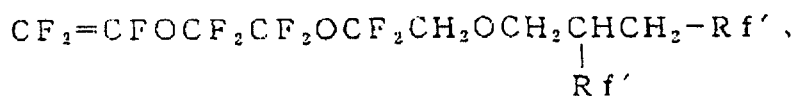
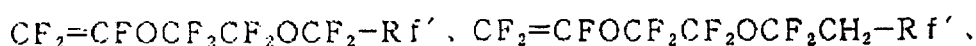


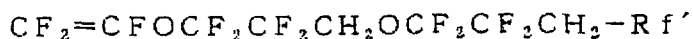
等（以上，n 是 0~30 的整数；Rf¹、Rf² 是具有 1~5 个碳原子的全氟代烷基）。

如以 Rf' 表示含有酮基的部分，作为构成结构单元 M3 的单体优选的具体例子可以举出：



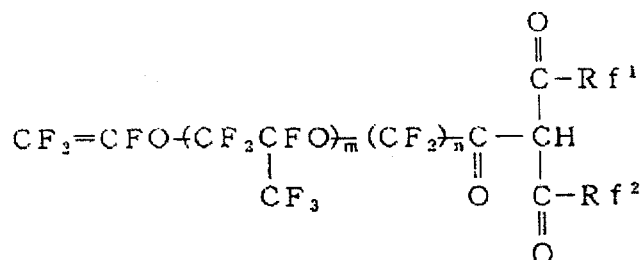
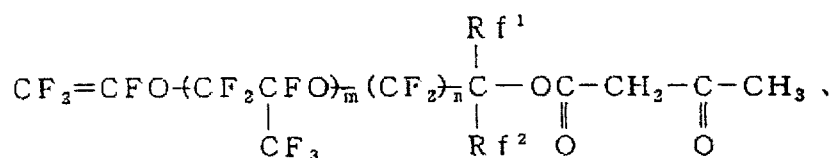
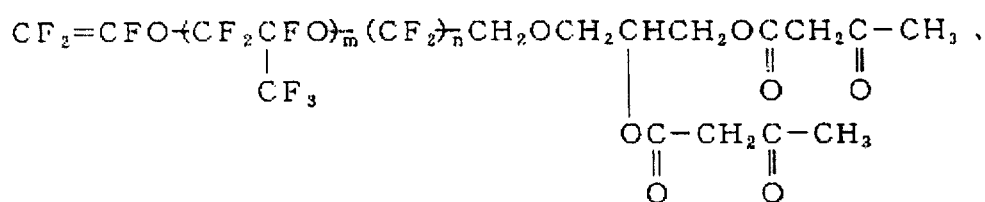
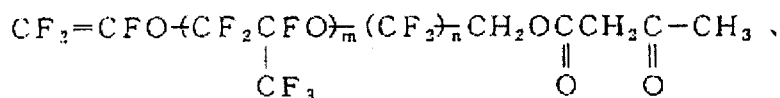
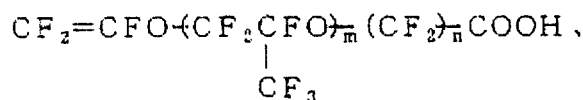
（以上，n 是 1~30 的整数），





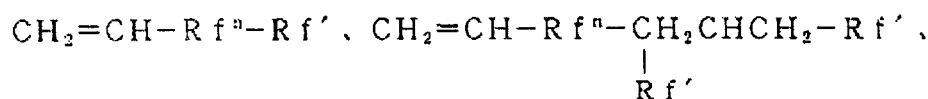
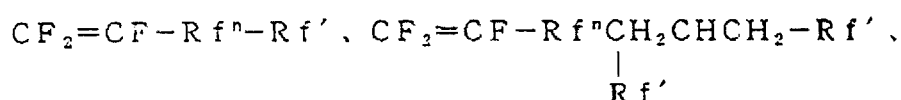
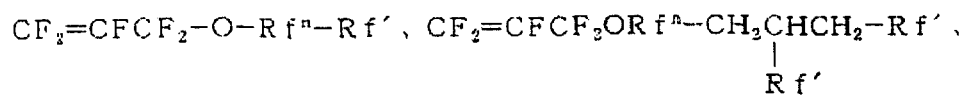
等。

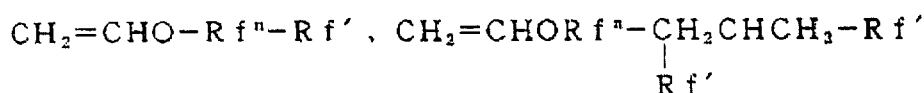
更具体的例子有：



等（以上， m 是 0~30 的整数； n 是 1~3 的整数； Rf^1 、 Rf^2 是具有 1~5 个碳原子的全氟代烷基）。

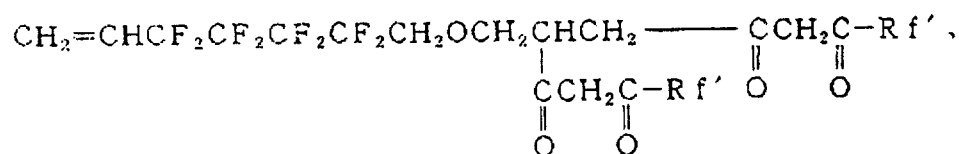
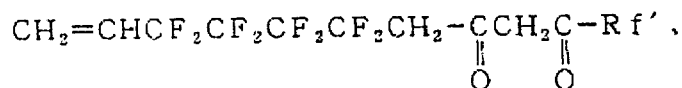
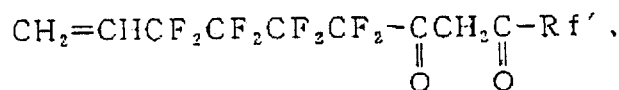
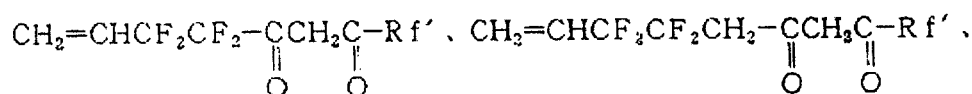
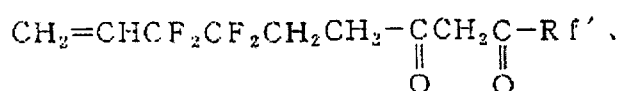
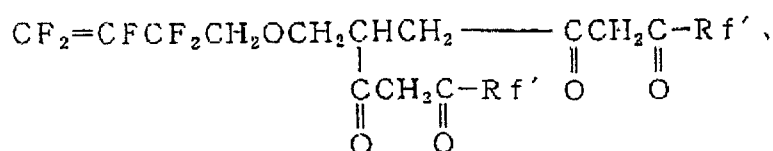
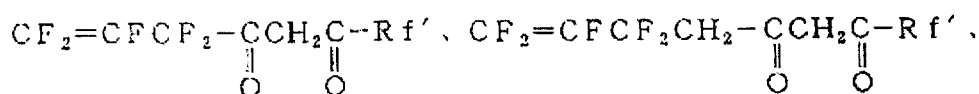
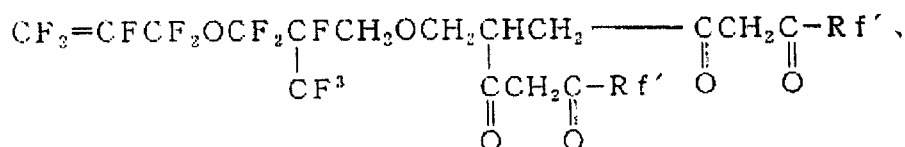
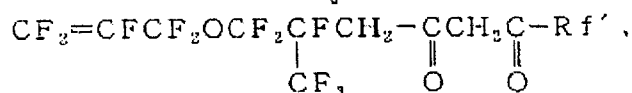
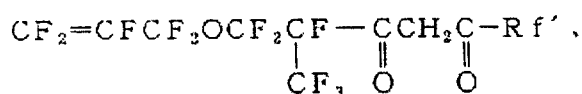
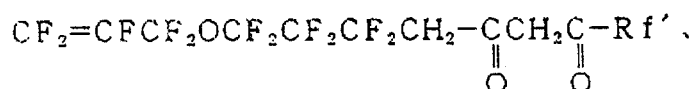
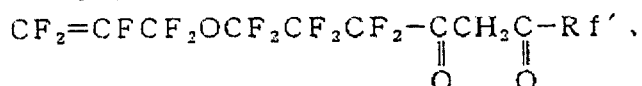
除这些结构单元 M2 和 M3 以外，作为具有官能团的含氟聚合物 (I) 的结构单元 M 的单体优选的具体例子，例如以 Rf' 表示含有酮基的部分（例如上述第 1~第 7 的 Rf ），可以举出：

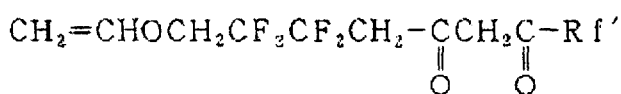
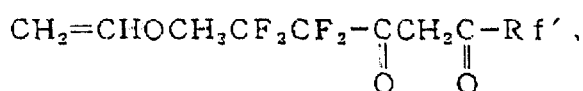




等 (以上, Rf^n 同上所述)。

更具体的例子有:





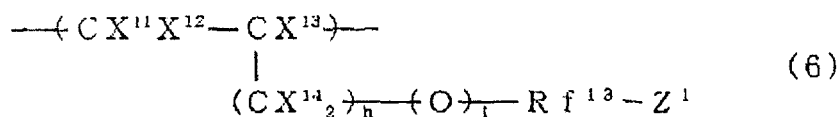
等（以上，Rf'同上所述）。

在本发明使用的具有官能团的含氟聚合物（I）中，结构单元 A 是任意成分，只要可以和结构单元 M、M1、M2 或 M3 共聚合，则没有特别的限制，可以根据目的具有官能团的含氟聚合物（I）的要求特性进行适当的选择。

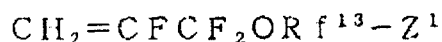
作为结构单元 A，可以是如下所示的结构单元。

①具有官能团但不含>C=O 结构的含氟乙烯型单体衍生的结构单元

优选该结构单元①，因为其可以较高地维持具有官能团的含氟聚合物（I）及其组合物的近红外透明性，并且可以增加对基材的密闭性和增加在溶剂，特别是通用溶剂中的溶解性，另外，优选该结构单元①还因为其也可以增加交联性等性能。具有官能团的优选的含氟乙烯型单体的结构单元是式（6）所示的结构单元：

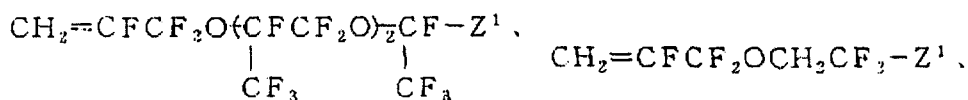
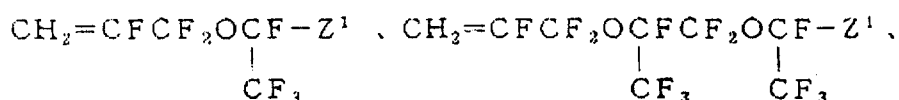


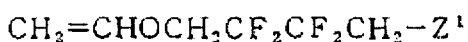
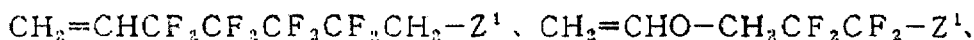
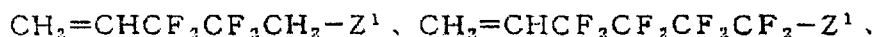
（式中，X¹¹、X¹²和 X¹³相同或不同，是 H 或 F；X¹⁴是 H、F 或 CF₃；h 是 0~2 的整数；i 是 0 或 1；Rf¹³是具有 1~40 个碳原子的含氟亚烷基或具有 2~100 个碳原子的含醚键的含氟亚烷基；Z¹是从 -OH、-CH₂OH、-SO₃H、磺酸衍生物、环氧基、氰基中选择的至少一种的官能团），特别优选



（式中，Rf¹³和 Z¹同上所述）衍生的结构单元。

优选更具体的例子中可以举出：



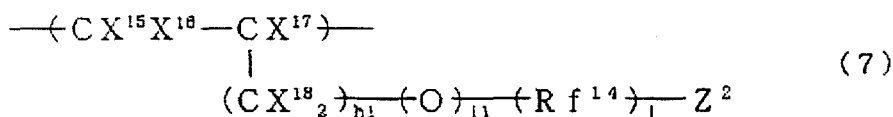


等(以上式中, Z^1 同上所述)。

②不具有官能团的含氟乙烯型单体衍生的结构单元

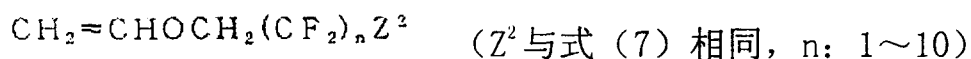
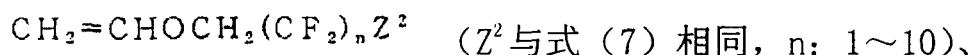
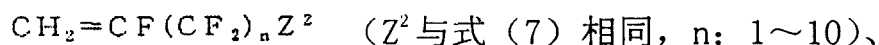
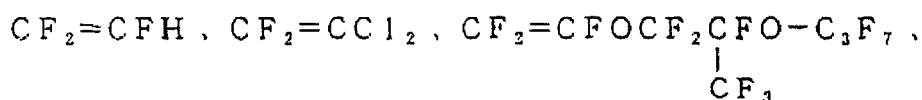
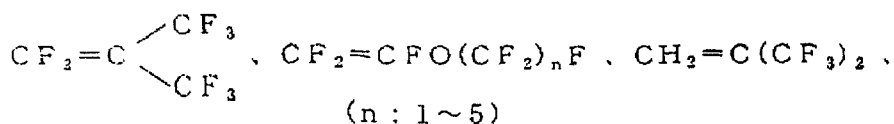
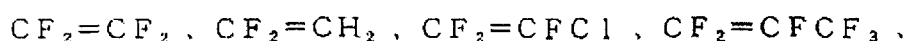
优选该结构单元②, 因为其可以维持具有官能团的含氟聚合物或其固化物的折射率较低, 并可以进一步降低折射率。优选该结构单元②还因为通过选择单体可以调整聚合物的机械特性和玻璃化转化温度等, 特别是与结构单元 M 共聚可提高玻璃化转化温度。

作为该含氟乙烯型单体的结构单元②优选如式(7)所示的结构单元:



(式中, X^{15} 、 X^{16} 和 X^{18} 相同或不同, 是H或F; X^{17} 是H、F或 CF_3 ; h_1 、 i_1 和 j 相同或不同, 是0或1; Z^2 是H、F或Cl; Rf^{14} 是具有1~20个碳原子的含氟亚烷基或具有2~100个碳原子的含醚键的含氟亚烷基)。

作为具体的例子, 可以举出优选:



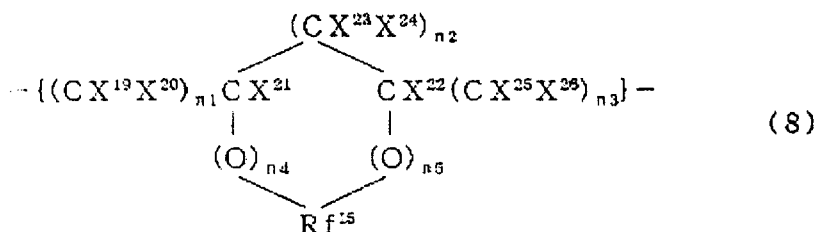
等单体衍生的结构单元。

③含氟的脂肪族环状的结构单元

因为引入该结构单元③可以提高透明性, 也可以进一步降低折射率,

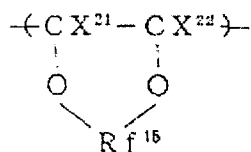
并且得到玻璃化转化温度更高的具有官能团的含氟聚合物(I), 所以优选。

作为含氟脂肪族环状的结构单元③优选如式(8)所示的结构单元:



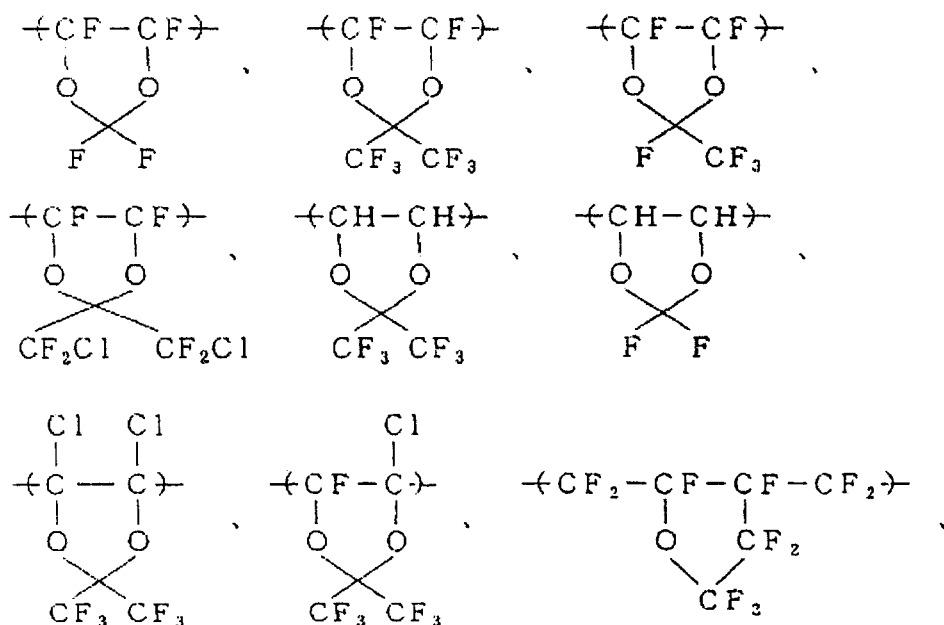
(式中, X^{19} 、 X^{20} 、 X^{23} 、 X^{24} 、 X^{25} 和 X^{26} 相同或不同, 是H或F; X^{21} 和 X^{22} 相同或不同, 是H、F、Cl或 CF_3 ; Rf^{15} 是具有1~10个碳原子的含氟亚烷基或具有2~10个碳原子的含醚键的含氟亚烷基; n_2 是0~3的整数; n_1 、 n_3 、 n_4 和 n_5 相同或不同, 是0或1的整数)。

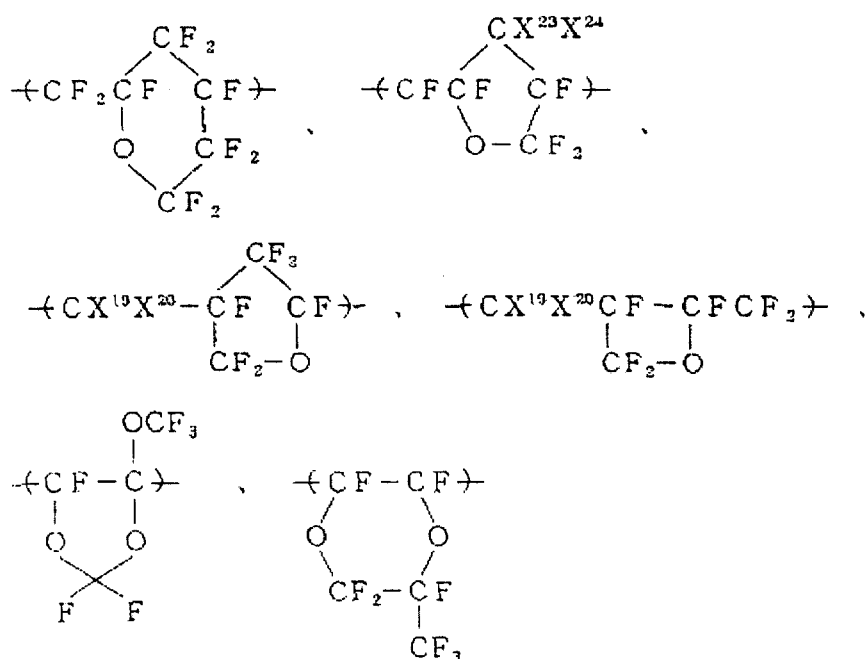
该结构单元可以举出例如:



(式中, Rf^{15} 、 X^{21} 和 X^{22} 同上所述)所示的结构单元。

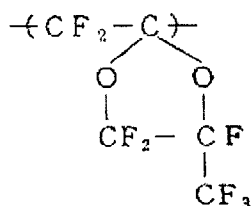
具体可以举出:





(式中, X^{19} 、 X^{20} 、 X^{23} 和 X^{24} 同上所述) 等。

其他的作为含氟脂肪族环状的结构单元, 例如可以举出:



等。

④不含氟的乙烯型单体衍生的结构单元

在不使折射率恶化(高折射率化)的范围内, 可以引入不含氟的乙烯型单体衍生的结构单元④。

引入结构单元④, 可以提高聚合物在通用溶剂中的溶解性, 改善与添加剂的相容性, 该添加剂可以举出, 光催化剂或根据需要添加的固化剂, 所以优选结构单元④。

作为非含氟类乙烯型单体的具体例子可以举出:

α -烯烃类:

乙烯、丙烯、丁烯、氯乙烯、偏氯乙烯等乙烯醚类或乙烯酯类单体:

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ (R 为含 1~20 个碳原子的烃基) 等;

烯丙类单体:

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 等；

烯丙醚类单体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ (R 为含 1~20 个碳原子的烃基)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{HCH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}_2$

等；

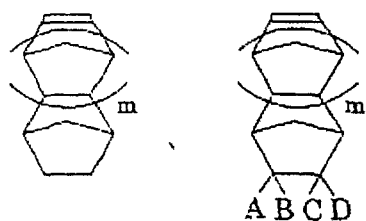
丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体：

除了丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类之外，还有马来酸酐、马来酸、马来酸酯类等。从近红外透明性的角度出发，更优选这些非含氟类乙烯型单体部分或全部的氢被重氢取代。

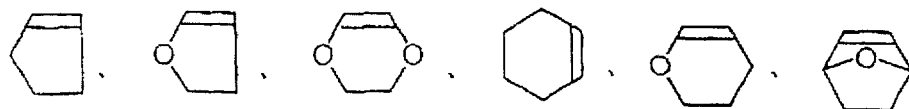
⑤脂环类单体衍生的结构单元

作为结构单元 M 的共聚成分，更优选可以在结构单元 M 和上述的含氟乙烯型的单体或非含氟乙烯型单体（上述的③和④）的结构单元的基础上引入作为第 3 成分的脂环类单体结构单元⑤，这样可以得到高玻璃化转化温度和高固化度。

作为脂环类单体⑤的具体例子可以举出：



所示的降冰片烯衍生物 (m 是 0~3 的整数；A、B、C 和 D 相同或不同，是 H、F、Cl、COOH、CH₂OH 或含 1~5 个碳原子的全氟烷基等)、



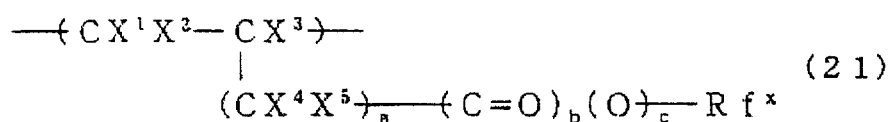
等的脂环类单体及其引入取代基的衍生物等。

本发明的组合物中使用的具有官能团的含氟聚合物 (I) 中，式 (20) 所示的含有 0.1~100 摩尔%的结构单元 M 和 0~99.9 摩尔%的结构单元

A 的含氟聚合物是文献没有记载的新的聚合物，式 (20)：

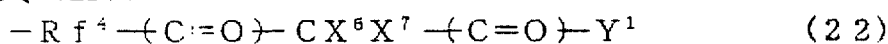


[式中，结构单元 M 是如式 (21) 所示的含氟乙烯型单体构成的结构单元，式 (21)：



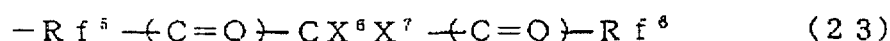
(式中， X^1 和 X^2 相同或不同，是 H 或 F； X^3 是 H、F、 CH_3 或 CF_3 ； X^4 和 X^5 相同或不同，是 H、F 或 CF_3 ； Rf^x 是如后述的式 (22)、(23)、(24)、(25) 或 (26) 所示的基团；a 是 0~3 的整数；b 和 c 相同或不同，是 0 或 1)，结构单元 A 是可以和结构单元 M 共聚合的单体构成的结构单元]。作为 Rf^x 可举出如下结构：

式 (22)：



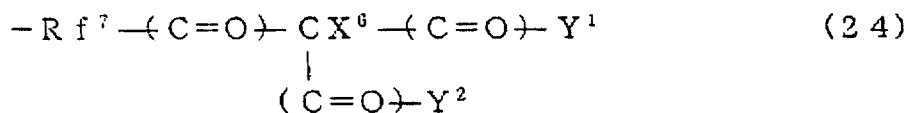
(式中， X^6 是 H 或 D (重氢)； X^7 是 H、D、卤素原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或该烃基的部分或全部氢原子被重氢或卤素原子取代的所述烃基； Y^1 是 H、D、OH、OD、 R^1 或 OR^2 (R^1 和 R^2 相同或不同，是具有 1~10 个碳原子的烃基或该烃基的部分或全部氢原子被重氢或卤素原子取代的所述烃基)； Rf^4 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟亚烷基)。

式 (23)



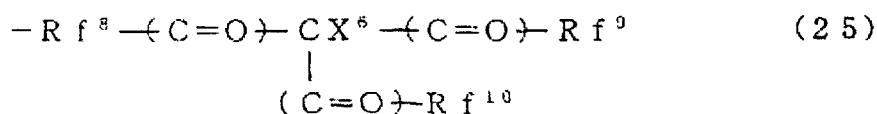
(式中， X^6 是 H 或 D； X^7 是 H、D、卤素原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或该烃基的部分或全部氢原子被重氢或卤素原子取代的所述烃基； Rf^5 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基； Rf^6 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基； Rf^5 是含氟亚烷基并且 Rf^6 是含氟烷基时， Rf^5 和 Rf^6 的碳原子的总数在 49 以下， Rf^5 和 Rf^6 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时， Rf^5 和 Rf^6 的碳原子的总数在 99 以下)。

式 (24)：



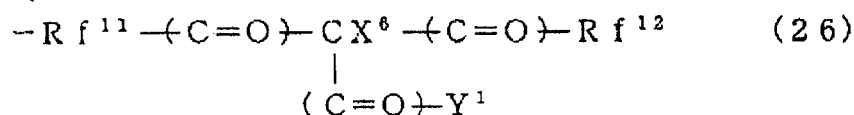
(式中, X^6 是 H、D 或卤素原子; Y^1 和 Y^2 相同或不同, 是 H、D、OH、OD、 R^1 或 OR^2 (R^1 和 R^2 相同或不同, 是具有 1~10 个碳原子的烃基或该烃基的部分或全部氢原子被重氢或卤素原子取代的所述烃基); Rf^7 是具有 1~49 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~99 个碳原子的含氟亚烷基)。

式 (25):



(式中, X^6 是 H、D 或卤素原子; Rf^8 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基; Rf^9 和 Rf^{10} 相同或不同, 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基; Rf^8 是含氟亚烷基并且 Rf^9 和 Rf^{10} 都是含氟烷基时, Rf^8 、 Rf^9 和 Rf^{10} 的碳原子的总数在 49 以下, Rf^8 、 Rf^9 和 Rf^{10} 中一个或二个是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf^8 、 Rf^9 和 Rf^{10} 的碳原子的总数在 99 以下)。

式 (26):

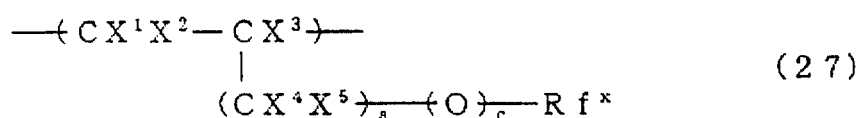


(式中, X^6 是 H、D 或卤素原子; Y^1 是 H、D、OH、OD、 R^1 或 OR^2 (R^1 和 R^2 相同或不同, 是具有 1~10 个碳原子的烃基或该烃基的部分或全部氢原子被重氢或卤素原子取代的所述烃基); Rf^{11} 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基; Rf^{12} 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基; Rf^{11} 是含氟亚烷基并且 Rf^{12} 是含氟烷基时, Rf^{11} 和 Rf^{12} 的碳原子的总数在 49 以下, Rf^{11} 和 Rf^{12} 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf^{11} 和 Rf^{12} 的碳原子的总数在 99 以下)。

另外, 作为式 (20) 的结构单元 M, 优选如下式 (27)、(28) 和 (29)

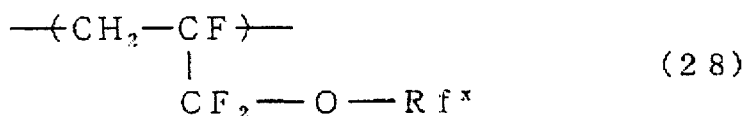
分别代表的结构单元 M1、M2 和 M3。

式 (27) 所示的含氟乙烯型单体构成的结构单元 M1:



(式中, X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 Rf^x 、 a 和 c 同上式 (21))。

另外, 式 (28) 所示的结构单元 M2:



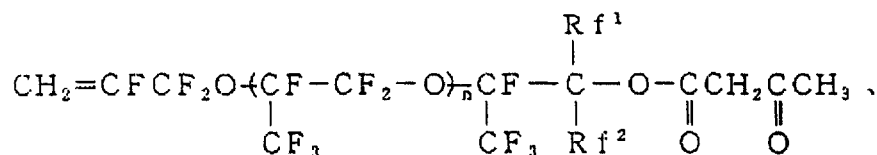
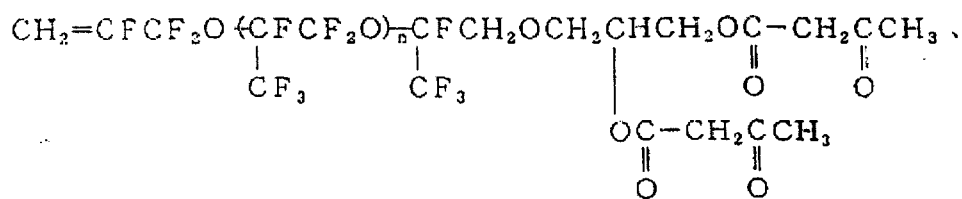
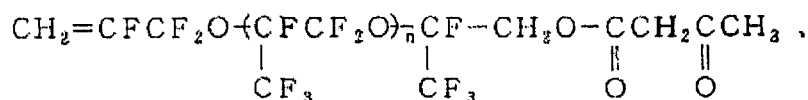
表示的含氟乙烯型单体构成的结构单元 M2 (式中 Rf^x 同上所述)。

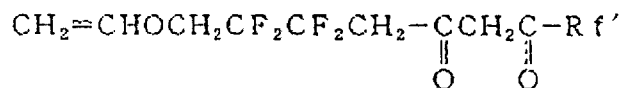
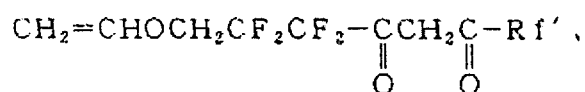
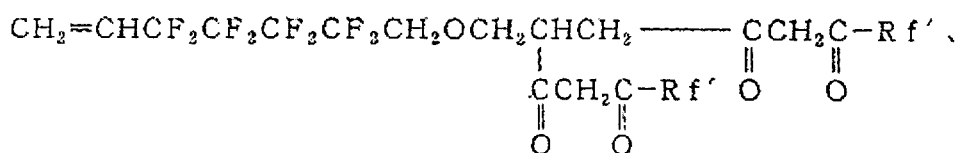
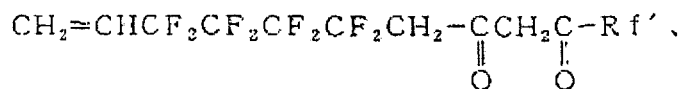
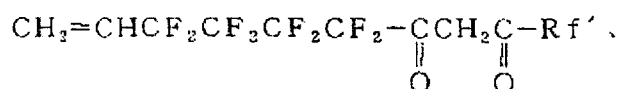
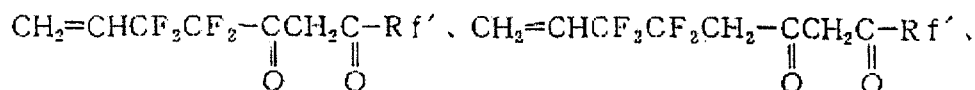
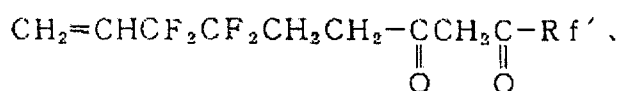
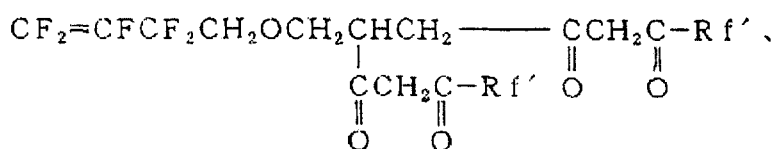
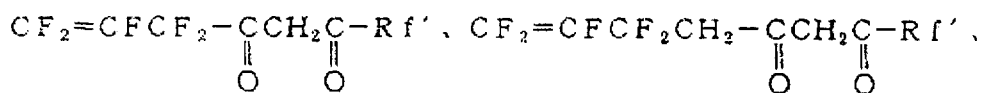
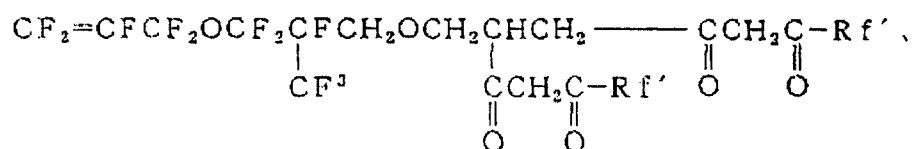
还有式 (29) 所示的结构单元 M3:



表示的含氟乙烯型单体构成的结构单元 M3 (式中, Rf^x 同上所述)。

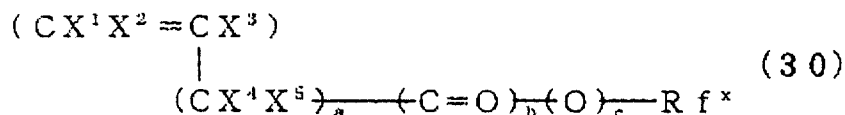
作为式 (20) 中结构单元 M 的单体的具体例子, 虽然与上述具有官能团的含氟聚合物 (I) 中的例子重复, 还可以给出如下结构, 但不限于此。





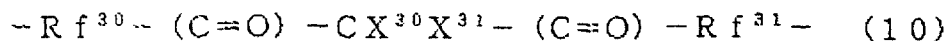
(以上式中, Rf'同上述)。

另外, 构成式(20)所示的结构单元 M 的单体是如式(30)所示的含氟乙烯型单体, 其是文献没有记载的新的聚合物。式(30):



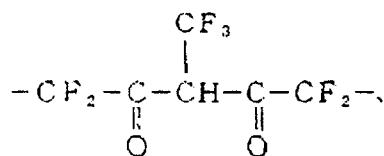
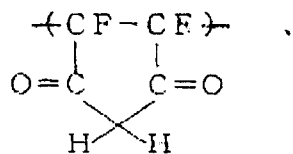
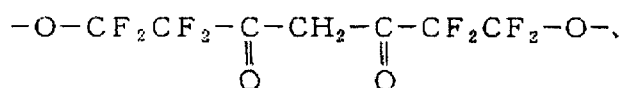
(式中, X^1 和 X^2 相同或不同, 是 H 或 F; X^3 是 H、F、 CH_3 或 CF_3 ; X^4 和 X^5 相同或不同, 是 H、F 或 CF_3 ; Rf^x 是如上述的式 (22)、(23)、(24)、(25) 或 (26) 所示的基团; a 是 0~3 的整数; b 和 c 相同或不同, 是 0 或 1)。另外, 作为所述新的单体的具体例子可以举例上述结构。

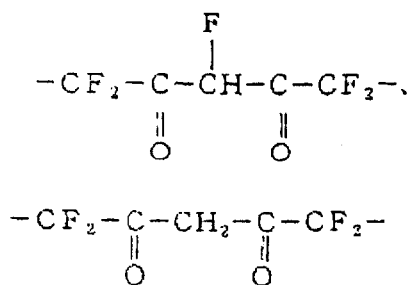
本发明具体涉及含氟树脂组合物, 其特征为, 所述含氟树脂组合物是由 (I) 具有官能团的含氟聚合物和 (II) 稀土金属离子形成的组合物, 具有官能团的含氟聚合物 (I) 如式 (10) 所示结构:



(式中, X^{30} 是 H 或 D (重氢); X^{31} 是 H、D、卤素原子或具有 1~20 个碳原子的烃基或该烃基的部分或全部氢原子被重氢或卤素原子取代的所述烃基; Rf^{30} 是具有 1~48 个碳原子的含氟亚烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟亚烷基; Rf^{31} 是具有 1~48 个碳原子的含氟烷基或含有醚键的具有 2~98 个碳原子的含氟烷基; Rf^{30} 是含氟亚烷基并且 Rf^{31} 是含氟烷基时, Rf^{30} 和 Rf^{31} 的碳原子的总数在 49 以下, Rf^{30} 或 Rf^{31} 任意一方是含有醚键的含氟亚烷基或含氟烷基时, Rf^{30} 和 Rf^{31} 的碳原子的总数在 99 以下)。

式 (10) 所示结构单元的具体例子有:





等。另外以下的说明中式(10)所示的结构称为结构单元M。

本发明使用的具有官能团的含氟聚合物(I)中,结构单元M(M1、M2或M3)和结构单元A的组合或组成比例根据目的用途、物理性质(特别是玻璃化转化温度、硬度等)、性能(透明性、折射率)等,可以从上述范围中进行多种选择。

本发明使用的具有官能团的含氟聚合物(I)含有作为必要成分的结构单元M(M1、M2、M3),其特征为,同时具有以结构单元M自身维持高近红外透明性的性能,以及与稀土金属离子形成络合物或者盐,从而形成稳定结构的性能。因此,具有官能团的含氟聚合物(I)含有的结构单元M占大部分,甚至是由只含有结构单元M(100摩尔%)形成的聚合物,也可以维持高近红外透明性,并且,也可优选同时与稀土金属离子(II)形成络合物和盐,从而形成具有稳定结构的物质。

另外,具有官能团的含氟聚合物(I)是结构单元M和结构单元A的共聚物时,通过从上述例子中选择结构单元A,可以形成提供高硬度、高玻璃化转化温度、高近红外透明性的聚合物。

具有官能团的含氟聚合物(I)是结构单元M和结构单元A的共聚物时,结构单元M的含量在构成具有官能团的含氟聚合物(I)的全部结构单元的0.1摩尔%或0.1摩尔%以上即可,为了得到与稀土金属离子(II)的稳定结构,结构单元M的含量应在2.0摩尔%或2.0摩尔%以上,优选5摩尔%或5摩尔%以上,更优选10摩尔%或10摩尔%以上。

特别是在形成高效的光放大材料或发光材料时,结构单元M的含量应含有10摩尔%或10摩尔%以上,优选20摩尔%或20摩尔%以上,更优选50摩尔%或50摩尔%以上。上限为不足100摩尔%。

本发明使用的具有官能团的含氟聚合物(I),因为即使增加结构单元M的比例(增加稀土金属离子(II)的配位部分)也不会降低透明性,所以具有特别优选用于近红外范围的光放大材料和用于可视光到近红外范围的发光材料的特点。

另外,具有官能团的含氟聚合物(I)需要具有能够用于光通信的光放大材料和用于可视光到近红外范围的发光材料等的高透明性时,结构单元M和结构单元A的组合应该是能形成非晶态的组合和组成。其中,非晶态是指在DSC分析中,在升温速度为10°C/分的条件下测定(ASTM D3418-99)时,观测不到基于实质性溶解的吸热峰,或者显示溶解热在1J/g以下的性质。

另外,具有官能团的含氟聚合物(I)的含氟量优选在25重量%或25重量%以上。

当具有官能团的含氟聚合物(I)的含氟量低时,近红外范围的透明性下降。另外,含氟量低时吸湿性变高,不能作为光通信用的光学材料实际使用。作为光放大材料和发光材料使用时,最优选的含氟量是40重量%或40重量%以上。含氟量的上限根据具有官能团的含氟聚合物(I)的组成不同而不同,当氢原子全部被氟原子取代时,含氟量在75重量%左右。

本发明使用的具有官能团的含氟聚合物(I)优选在特定通信频带(1290~1320nm、1530~1570nm和600~900nm)中吸光系数的最大值在 1cm^{-1} 以下的具有官能团的含氟聚合物。具有比上述高的吸光系数的物质不适合作为光放大材料用于光通信。

稀土金属离子(II)是本发明的含氟树脂组合物中的其他成分,是为了增加树脂组合物的光学性能,即增加光放大作用和发光作用而添加的。

本发明中使用的稀土金属离子(II)是选自铒(Er)离子、铥(Tm)离子、镨(Pr)离子、钬(Ho)离子、钕(Nd)离子和铕(Eu)离子中的至少一种离子。本发明的含氟树脂组合物中以阳离子的形式含有稀土金属离子(II),可以是一种稀土金属离子,也可以是混合的几种稀土金

属离子。

稀土金属阳离子的价数没有限制，通常使用 2 价或 3 价的阳离子，另外，通常以稀土金属化合物或者络合物的形式加入。作为稀土金属化合物，氯化物、溴化物、碘化物等卤化物；硝酸盐、高氯酸盐、溴酸盐、醋酸盐、硫酸盐、磷酸盐等盐因为在具有官能团的含氟聚合物 (I) 中的分散性好而被优选。另外，也可以使用硝酸复盐、硫酸复盐、螯合物或络合物。可以举出例如磺胺类、磺酰胺类、 β -二酮类、磺酸类、磷酸类等，特别优选这些的含氟化合物。

作为本发明优选的含稀土金属离子的卤化物或盐，可以举出：氯化镨、溴化镨、碘化镨、硝酸镨、高氯酸镨、溴酸镨、醋酸镨、硫酸镨、磷酸镨等镨盐；氯化钕、溴化钕、碘化钕、硝酸钕、高氯酸钕、溴酸钕、醋酸钕、硫酸钕、磷酸钕等钕盐；氯化铈、溴化铈、碘化铈、硝酸铈、高氯酸铈、溴酸铈、醋酸铈、硫酸铈、磷酸铈等铈盐；氯化铒、溴化铒、碘化铒、硝酸铒、高氯酸铒、溴酸铒、醋酸铒、硫酸铒、磷酸铒等铒盐等。另外，优选的含有稀土金属离子的络合物可以举出例如：三(二苯甲酰甲基)铒(III)、三(苯甲酰三氟缩丙酮)铒(III)、三(六氟缩丙酮)铒(III)、三(二苯甲酰甲基)钕(III)、三(苯甲酰三氟缩丙酮)钕(III)、三(六氟缩丙酮)钕(III)、三(二苯甲酰甲基)铈(III)、三(苯甲酰三氟缩丙酮)铈(III)、三(六氟缩丙酮)铈(III)等，另外，也可以是这些的四价络合物，如四(六氟丙酮)钕(III)。另外，可以举出： $\text{Nd}[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{F}_5]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_8\text{F}_5]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_3\text{F}_7]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCOCF}_3]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{O}_3\text{SC}_8\text{F}_{17}]_3$ 、 $\text{Nd}[\text{O}_3\text{SCF}_3]_3$ 等。

对于用于光通信用的光放大器，其中特别优选具有近红外线的荧光产生能力的镨盐、钕盐和铒盐及其络合物，其中，特别优选具有 1300~1550nm 波长的荧光产生能力的镨盐、钕盐和铒盐及其络合物，1300~1550nm 左右的波长是硅玻璃等无机玻璃纤维的优选信号波长。另外，因为铈盐在有机高分子材料作为光纤维使用的可视波长范围的 650nm 频带

有放大作用，所以最优选铈盐。作为发光基本粒子用途，优选发蓝光的铈盐、发绿光的铈盐、发红光的铈盐。

对于本发明的含氟树脂组合物，优选含有 0.001~25 重量% (重量%以离子计算，以下涉及稀土金属离子(II)的含量均同)的稀土金属离子。使用的稀土金属离子(II)和具有官能团的含氟聚合物(I)的种类虽然不同，但稀土金属离子(II)的含量不足 0.001 重量%时几乎不能发挥以光放大为目的的预期作用，而，超过 25 重量%时，所述稀土金属离子的分散性变差，故都不是优选的。作为光放大器、光导纤维等光通信用部件或发光体利用时，从荧光强度的角度出发，所述稀土金属离子的含量优选 0.01~20 重量%的范围，更优选在 0.1~15 重量%，最优选 0.5~10 重量%。另外，稀土金属离子的含量可通过在约 600℃的电炉中燃烧有机成分，测量其灰份或通过荧光 X 射线分析等物理化学的方法等进行定量测定。

本发明的含氟树脂组合物用于光通信时，其在各通信频带，即 600~900nm、1290~1320nm、1530~1570nm 的波长范围的吸光系数必需在 1cm^{-1} 以下。组合物在该波长范围的吸光系数超过 1cm^{-1} 时，吸收光信号，所以不能作为光放大器使用。因此，具有官能团的含氟树脂聚合物(I)，如上所述，在 600~900nm、1290~1320nm、1530~1570nm 的波长范围的吸光系数必需在 1cm^{-1} 以下。另外，含有稀土金属离子(II)的本发明的含氟组合物由于所含的稀土金属自身在特定的波长下有微弱的吸收，所以有时该波长下的组合物的吸光系数超过 1cm^{-1} 。即例如，作为稀土金属离子的特性吸收波长，铈是 980nm 和 1480nm 等、钕是 820nm 等、镨是 1017nm 等。作为可视发光材料时，优选在可视发光范围透明。

彻底恢复衰减的通信光的光纤维放大器等光放大器中，持续通过激发光，所述激发光是经有效地激发稀土金属离子产生的激发光，所述稀土金属离子能产生通信光波长的荧光，而且因为通信光的脉冲引起受激发射现象，所以产生与该脉冲波形相同的荧光而可达到放大作用。因此，本发明的含氟树脂组合物用于光放大器时，源于稀土金属离子(II)的激发光必需具有激发光的荧光产生能。

另外,使发光元件中含有产生可视到近红外频带波长的荧光的稀土金属离子,照射激发光,可以得到目的波长的光线。所以,本发明的含氟树脂组合物作为发光体使用时,源于稀土金属离子(II)的激发光必需具有荧光产生能。

从所述观点出发,用于光放大材料或发光材料的含氟树脂组合物使用的具有官能团的含氟聚合物(I)是:

(a)侧链中含有至少一个酮基的上述式(1)的具有特定官能团的含氟聚合物,

(b)在1290~1320nm和/或1530~1570nm和/或600~900nm的各波长范围的吸光系数的最大值在 1cm^{-1} 以下,并且,

(c)含有至少一种稀土金属离子,所述稀土金属离子选自铒(Er)离子、铥(Tm)离子、镨(Pr)离子、钬(Ho)离子、钕(Nd)离子或铕(Eu)离子。

本发明的含氟树脂组合物可以通过使具有官能团的含氟聚合物(I)中含有稀土金属离子(II)来配制。使含氟预聚体(I)中含有稀土金属元素(II)的方法没有特别的限制。可以将含有稀土金属离子的上述化合物或络合物溶解或分散在具有官能团的含氟树脂聚合物(I)中,或者具有官能团的含氟树脂(I)的官能团(特别是酮基)与稀土金属离子(II)形成离子键、配位键或包含。

例如,可以举出:(1)向构成结构单元M的具有官能团的含氟单体中加入上述含有稀土金属离子(II)的化合物或络合物,然后通过熔融聚合法或阴离子聚合法等已知的合成方法生成具有官能团的含氟聚合物(I)的方法;(2)将具有官能团的含氟聚合物(I)溶解在溶剂中,向配成的溶液中加入上述含有稀土金属离子的化合物或络合物,进行混合后,除去溶剂的方法;另外(3)将具有官能团的含氟聚合物(I)和上述含有稀土金属离子(II)的化合物或络合物熔融混匀的方法等。

这些方法中,从含有稀土金属离子的化合物或络合物在含有官能团的含氟聚合物中有良好分散性的角度出发,最优选上述(2)的方法。特别优选的方法是,在上述含有稀土金属离子的化合物或络合物的溶液中溶解具有官能团的含氟聚合物,将得到的均一的溶液升温除去溶剂的方法。

另外,也可以不除去溶剂,将溶液或分散液状态的组合物在光学元件形成的过程中作为溶液原体使用。

因此,具有官能团的含氟聚合物(I)优选可以溶解在有机溶剂中,特别优选可以溶解在常用溶剂中,优选可溶解在例如酮类溶剂、乙酸酯类溶剂、醇类溶剂和芳香族类溶剂中的至少一种溶剂中或至少含有一种上述常用溶剂的混合溶剂中。可根据结构单元M的种类、含量,选择需要使用的共聚合结构单元A的种类,对溶剂溶解性进行适当的调整。

如果可溶于常用溶剂,形成使用本发明的组合物的光放大元件等光学元件时,在基板上成膜时可以喷涂或浸涂,特别是形成要求控制膜厚度的单模用波导时,可以提供成膜性和均质性优异的材料,有利于光放大元件等光学元件的生产。

作为所述溶剂,可以举出例如甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂醋酸酯、乙基溶纤剂醋酸酯等溶纤剂类溶剂;乙二酸二乙酯、丙酮酸乙酯、乙基-2-羟基丁酸酯、乙酰乙酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯等酯类溶剂;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇单丁基醚醋酸酯、二丙二醇二甲醚等丙二醇类溶剂;2-己酮、环己酮、甲基氨基酮、2-庚酮等酮类溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等醇类溶剂;甲苯、二甲苯等芳香烃类,或多种这些溶剂的混合溶剂。

另外,为了改善具有官能团的含氟聚合物(I)的溶解性,可以根据需要使用含氟溶剂。

作为含氟溶剂可以举出例如: $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 混合物(HCFC-225)、全氟己烷、全氟(2-丁基四氢呋喃)、甲氧基九氟丁烷、1,3-双三氟甲基苯等,还有 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n是1~3的整数)、 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n是1~5的整数)、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$ 等含氟醇类;三氟甲苯、全氟苯、全氟(三丁基胺)、 $\text{ClCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CFCl}$ 等。

这些含氟溶剂可以单独使用,也可以使用多种含氟溶剂或非含氟溶

剂与1种或多种含氟溶剂组成的混合溶剂。

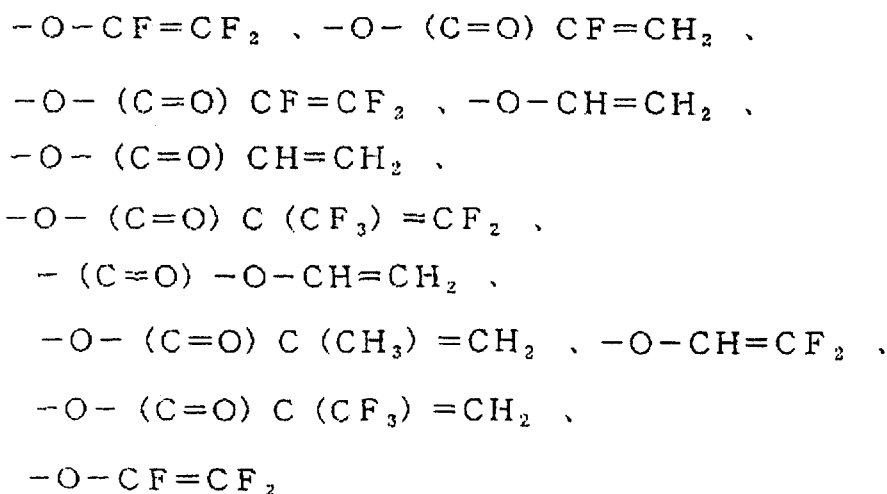
从喷涂性和涂布的加工性等方面考虑,其中,如上所述,特别优选酮类溶剂、醋酸酯类溶剂、醇类溶剂、芳香族类溶剂等。

在不损害近红外范围的透明性的前提下,本发明的具有官能团的含氟聚合物(I)也可以具有可固化部分。其中固化部分如果其是自身的或与其他类型的交联部分或交联剂等结合形成的部分,则没有特别限制,可以是乙烯基、丙烯酰基、环氧基等可聚合基团;除了硅醇基、三氟乙烯基之外,还可以是发生酰氯和羟基之间的缩合反应的固化基团;发生氰基、氨基和 $-OCN$ 基团之间的加成反应的固化基团;末端是碘结构、末端是溴结构或酰胺结构等经光照射或热引发剂引起分解,生成自由基、碳烯、氮烯等活性化学种子的化学结构等。

固化部分可以存在于具有官能团的含氟聚合物(I)中,优选存在于聚合物的侧链和/或聚合物主链末端。另外,该固化部分可以存在于上述的具有酮基部分的 Rf' 中。

从具有良好的反应效率的角度考虑,这些固化部分中优选聚合型固化基团、更优选加成聚合型具有碳-碳双键的固化基团。另外,碳-碳双键优选存在于聚合物侧链的末端。加成聚合反应可以是自由基聚合、阳离子聚合或阴离子聚合。

作为聚合物侧链末端存在加成聚合型碳-碳双键的固化基团的具体例子,可以举出以下基团。



本发明的含氟树脂组合物可以只含有具有官能团的含氟聚合物(I)

和稀土金属离子(II)，也可以是进一步加入作为活性能量射线固化引发剂(III)的光自由基发生剂(III-1)或光酸发生剂(III-2)的光固化型组合物。

活性能量射线固化引发剂(III)是照射活性能量射线，例如350nm以下波长范围的电磁波，即紫外线、电子束、X射线、 γ 射线等活性能量射线，能产生自由基或阳离子(酸)等，作为通过含氟聚合物的固化部分开始固化(交联反应)的催化剂的物质，通常使用紫外线下能产生自由基或阳离子(酸)的物质，特别是能产生自由基的物质。

具有官能团的含氟聚合物(I)具有固化部分时，本发明的用于光放大材料或发光材料的含氟树脂组合物，通过上述活性能量射线可以容易地发生固化反应，不需高温加热，在较低的温度就可以固化，所以可以使用在耐热性差、热变形或分解、易染色的基材中，例如使用在透明树脂基材中，因此优选具有官能团的含氟聚合物(I)具有固化部分。

本发明的组合物中的活性能量射线固化引发剂(III)可根据具有官能团的含氟聚合物(I)中的固化部分的种类(自由基反应性或阳离子(酸)反应性)、使用的活性能量射线的种类(波长范围等)和照射强度等进行适当地选择。

一般，用紫外线范围的活性能量射线时，作为自由基反应性的具有固化部分的具有官能团的含氟聚合物(I)的固化引发剂可以举出如下面的例子：

苯乙酮类：

苯乙酮、氯代苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、羟基苯乙酮、 α -氨基苯乙酮等；

安息香类：

安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香异丙基醚、安息香异丁基醚、苄基二甲基缩酮；

二苯酮类：

二苯甲酮、苯甲酰苯甲酸、苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、羟丙基二苯甲酮、丙烯基二苯甲酮、米蚩酮等；

噻吨酮类：

噻吨酮、氯噻吨酮、甲基咕吨酮、二乙基噻吨酮、二甲基噻吨酮等；

其他：

联苯酰、 α -酰基肟酯、酰基氧化磷、乙醛酸酯、3-酮基香豆素、2-乙基蒽酮、樟脑酮、蒽酮等。

另外，根据需要还可以添加胺类、砜类、亚砜类等光引发助剂。

另外，作为含有阳离子(酸)反应性的碳-碳双键的含氟聚合物(I)的固化引发剂(光酸发生剂)可以举出如下例子：

鎇盐：

碘鎇盐、铊盐、一价磷盐、重氮盐、铵盐、吡啶盐等；

砜化合物：

β -酮基酯、 β -磺酰基砜和其 α -重氮化合物等；

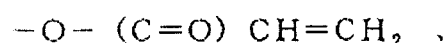
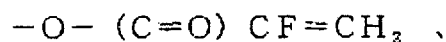
磺酸酯类：

烷基磺酸酯、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、亚氨基磺酸酯等；

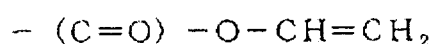
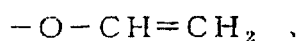
其他：

磺酰亚胺化合物类、重氮甲烷化合物类等。

另外，作为自由基反应性的固化部分如下式：



等所示，阳离子反应性的固化部分如式：



等所示。

本发明的光放大材料或发光材料中使用的含氟树脂组合物如上所述，具有官能团的含氟聚合物(I)具有固化部分时，含有具有官能团的含氟聚合物(I)和稀土金属离子(II)，并根据需要加入活性能量射线固化引发剂(III)，形成可固化的含氟树脂组合物，也可以根据需要，在含有下述涂布用含氟树脂组合物的涂布液中添加固化剂。

作为固化剂优选具有1个或多个碳-碳不饱和键且在自由基或酸的作用下可以聚合的固化剂，具体可以给出，丙烯酸类单体等可自由基聚合的单体，乙烯醚类单体等可阳离子聚合的单体。这些单体可以是具有1个碳-碳双键的单官能团单体，也可以是具有2个或多个的碳-碳双键的多官能团单体。

这些具有碳碳不饱和键的所谓固化剂是指本发明的组合物中的具有官能团的含氟聚合物(I)具有作为固化部分的碳-碳双键时，在自由基或阳离子的作用下，与碳-碳双键共聚合，从而可以形成交联的物质。所述自由基或阳离子是由本发明的组合物中的活性能量射线固化引发剂和光等活性能量射线反应产生的。

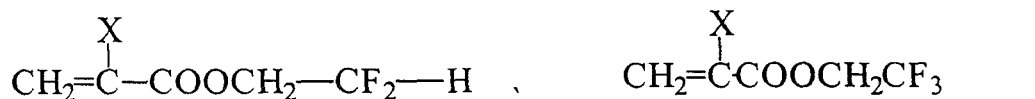
作为单官能团的丙烯酸类单体除了可以举出，丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯类、 α -氟丙烯酸、 α -氟丙烯酸酯、马来酸、马来酸酐、马来酸酯类外，还可以举出具有环氧基、羟基、羧基等的甲基丙烯酸酯。

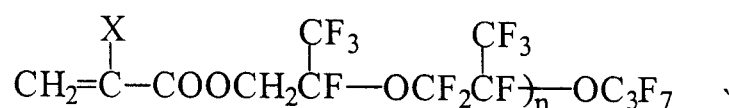
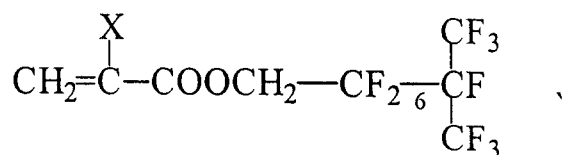
为了维持固化物的近红外透明性，特别优选具有氟代烷基的丙烯酸酯类单体，例如优选通式：



(X 是 H、CH₃ 或 F；Rf 是具有 2~40 个碳原子的含氟烷基或具有 2~100 个碳原子的含醚键的含氟烷基) 表示的化合物。

具体可以举出：





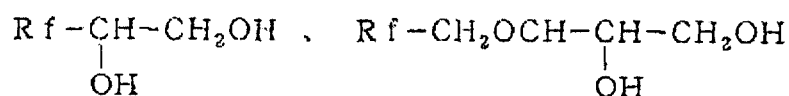
等(以上式中, X 是 H、CH₃ 或 F; n 是 1~5 的整数)。

作为多官能团丙烯酸类单体已知有用丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、 α -氟丙烯酸酯基取代二醇、三醇、四醇等多元醇类的羟基的化合物。

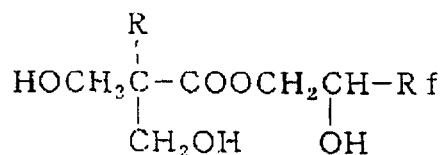
具体可以给出用任意的丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、 α -氟丙烯酸酯基取代 1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三丙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等各个多元醇的 2 个或更多羟基的化合物。

另外,也可以利用丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、 α -氟丙烯酸酯基上取代具有含氟烷基或含氟亚烷基的多元醇的 2 个或更多的羟基的多官能团丙烯酸类单体,特别优选可以维持固化物的高近红外透明性的性质。

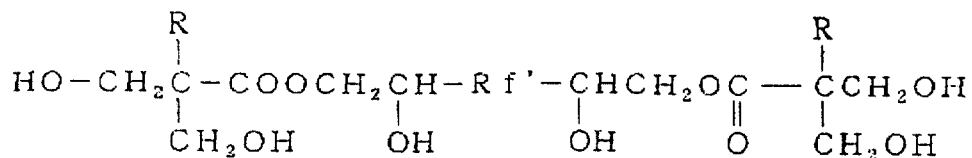
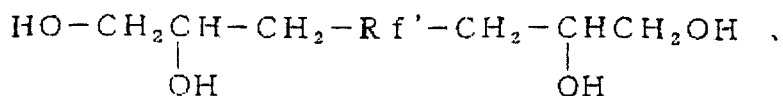
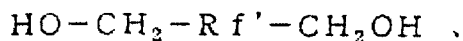
作为具体例子,优选



(Rf 是含有 1~40 个碳原子的含氟烷基)、



(Rf 是含有 1~40 个碳原子的含氟烷基; R 是 H 或含有 1~3 个碳原子的烷基)、



(以上 Rf' 是含有 1~40 个碳原子的含氟亚烷基、R 是 H 或含有 1~3 个碳原子的烷基)等通式所示的含氟多元醇的 2 个或更多羟基被丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、 α -氟丙烯酸酯基取代的结构。

另外，以列举的这些单官能团、多官能团丙烯类单体作为固化剂在本发明的组合物中使用时特别优选固化反应性良好的 α -氟代丙烯酸酯化合物。

本发明的光放大材料用或发光材料用含氟树脂组合物中，活性能量射线固化引发剂的添加量根据含氟聚合物(I)中的固化部分的含量、有无使用固化剂、固化剂的用量及使用的引发剂、活性能量射线的种类和照射能量的多少(强度和时间的情况)进行选择确定，不使用固化剂时，对应 100 重量份的含氟聚合物(I)，其添加量优选为 0.01~30 重量份，更优选 0.05~20 重量份，最优选 0.1~10 重量份。

具体地说，对应含氟聚合物(I)中含有的固化部分的含量(摩尔)，其添加量为 0.05~50 摩尔%，优选为 0.1~20 摩尔%，最优选 0.5~10 摩尔%。

使用固化剂时，相对于含氟聚合物(I)中含有的固化部分的含量(摩尔数)和固化剂的碳-碳不饱和键的摩尔数的总摩尔数，其添加量为 0.05~50 摩尔%，优选 0.1~20 摩尔%，最优选 0.5~10 摩尔%。

本发明的组合物中除上述的化合物外，还可以根据需要加入各种添加剂。

作为所述添加剂可以举出例如均一化剂、粘度调节剂、光稳定剂、水分吸收剂、颜料、染料、增强剂等。

本发明涉及在芯部使用上述含氟树脂组合物光学元件，即光放大

元件和发光元件。

作为使用本发明的含氟树脂组合物制作光学元件，即光放大元件或发光元件的方法，采用将含氟树脂组合物溶解在适当的溶剂中，制成涂布液后，将该涂布液涂布在特定的基板上，形成本发明的含氟树脂组合物的薄膜，然后，用常规的方法将该薄膜按光放大部分或发光部分的形状制作布线图案，形成光放大部分或发光部分的方法。

为了形成该光放大部分和发光部分的图案，含有本发明的组合物的涂布液中可以根据需要加入能量活性射线固化引发剂、固化剂、均一化剂、光稳定剂等添加剂。另外，作为配制涂布液的溶剂，如果可以均一地溶解或分散本发明的组合物则对其没有特别的限制，特别优选均一地溶解具有官能团的含氟聚合物(I)的上述常用溶剂。

光放大元件是一种具有芯部和包被部的光导装置，一般是当光信号通过基板上形成的光导纤维的芯部时放大信号强度的元件。该光放大元件的芯部必需由具有光放大作用的材料形成。

本发明的光放大元件，用上述本发明的稀土金属含有的含氟树脂组合物构成其芯部(具有光放大作用的光导部分)。

为了以本发明的含氟树脂组合物作为光放大元件的芯部需要使用适当的包被材料。作为包被部用材料应比芯部材料的折射率低，以本发明的含氟树脂组合物作为芯部使用时，包被部用材料没有特别的限制，可以使用现有的有机材料，当然上述具有官能团的含氟聚合物(I)不与稀土金属离子混合直接使用也可以。

本发明的发光元件是例如 EL 元件、聚合物发光二极管、发光二极管、光纤激光、激光元件、光纤、液晶背光、光电检测器等，在大型显示设备、照明、液晶、光盘、激光打印机、医用激光、激光加工、印刷、复印机等中应用。

发光元件由芯部和包被部构成时，与光放大元件同样，芯部使用本发明的发光材料，包被部可以使用现有的有机材料，例如可以直接使用上述具有官能团的含氟聚合物(I)。

本发明的光放大元件和发光元件除了以本发明的含氟树脂组合物作

为芯部使用以外，其制作方法可以使用以往公知的制作方法。

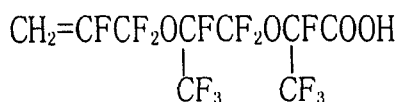
光学设备(光放大元件和发光元件)的一般的制作工艺如图 1 所示。首先，在基板 1 上形成下部包被层 2。该包被层 2 使用比芯层 3 的折射率低材料。然后在下部包被层 2 上形成以本发明的含氟树脂组合物作为芯层的芯层 3。然后在芯层 3 上通过光刻法形成光导的掩模图案 4。用 RIE(反应性离子蚀刻)法对形成掩模图案 4 的芯层 3 进行蚀刻从而形成芯型 5。除去掩模后，在光导芯型 5 上形成包被层 6 从而形成光学设备(光放大元件和发光元件)。

另外，本发明的光放大元件和发光元件可以与其他光学元件集成化，形成多功能光电路。作为其他的光元件可以举出：光学开关、滤光器、光分歧元件等任意光学元件。特别优选在同一基板上具有本发明的光放大元件和含有接在该光放大元件的芯部的输出端并由与该芯部材料相同的材料构成的 N 分歧波导管(N 为 2 或大于 2 的整数)的分歧元件的光电路，得到光损失少的分歧元件。

下面通过实施例说明本发明，但本发明不仅限于实施例。

合成例 1(合成具有 COOH 基团的含氟烯丙醚的均聚物)

向配有搅拌装置、温度计的 100ml 玻璃四口烧瓶中加入 20.0g 9H, 9H-全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧-8-壬烯酸：



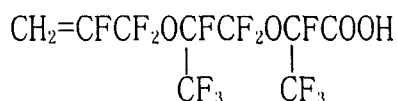
和 8.5g 含有 8.0 重量%的 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$ 的全氟己烷溶液，充分进行氮气交换，然后在氮气的保护下于 30℃，搅拌 5 小时，生成高粘度的固体。

将得到的固体溶解在丙酮中，并将该溶液注入到全氟己烷中，然后分离，真空下干燥，得到 15.09g 无色透明的聚合物。

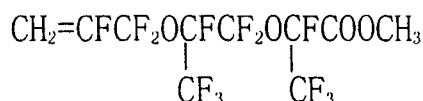
该聚合物经 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR、IR 分析，证明是仅由上述含氟烯丙醚的结构单元构成的侧链末端具有羧基的含氟聚合物。另外，以四氢呋喃作为溶剂，通过 GPC 分析，测定其数均分子量为 7000，重均分子量为 9000。

合成例 2(合成具有 COOH 基团的含氟烯丙醚的共聚物)

向配有搅拌装置、温度计的 100ml 玻璃四口烧瓶中加入 10.1g 9H, 9H-全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧-8-壬烯酸:



和 9.6g 9H, 9H-全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧-8-壬烯酸甲酯:



充分搅拌后, 加入 2.0g 含有 8.0 重量%的 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$ 的全氟己烷溶液, 充分进行氮气交换, 然后在氮气的保护下于 20℃, 搅拌 20 小时, 生成高粘度的固体。

将得到的固体溶解在丙酮中, 并将该溶液注入到 HCFC225/正己烷=1:1 的溶液中, 然后分离, 真空下干燥, 得到 13.2g 无色透明的聚合物。

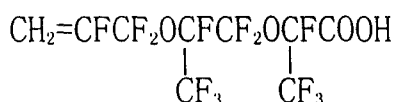
该聚合物经 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR、IR 分析, 证明是由上述具有羧基的含氟烯丙醚的结构单元和具有甲基酯结构的含氟烯丙醚的结构单元构成的含氟共聚物。

另外, 通过 NMR 求得其组成比例为 42:58(摩尔比)。

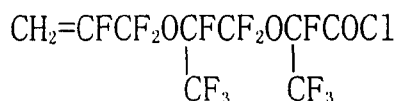
另外, 以四氢呋喃作溶剂, 通过 GPC 分析, 测定其数均分子量为 9000, 重均分子量为 13000。

合成例 3(合成具有 COCl 基团的含氟烯丙醚)

将 9H, 9H-全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧-8-壬烯酸(422g、1.0 摩尔):

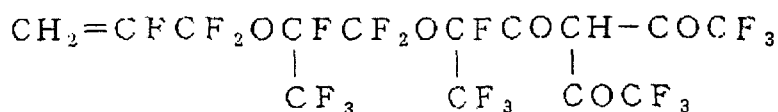


和二甲基甲酰胺(7.4g、0.1 摩尔)的混合溶液加入到反应容器内, 搅拌下于 80℃滴加 SOCl_2 (143g、1.2 摩尔)。然后, 将该反应液升温至 100℃后, 搅拌 6 小时。在反应容器上装上蒸馏器, 再减压的条件下, 从反应液中蒸除 SOCl_2 , 然后, 进一步提高真空度, 取得 9H, 9H-全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧-8-壬烯酰氯的粗产物。该液体用浓硫酸洗净, 于 60mmHg 下减压蒸馏, 在沸点 50℃得到如下所示的 9H, 9H-全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧-8-壬烯酰氯(441g、0.91 摩尔、收率: 91%)。



合成例 4(合成具有 CO 基团的含氟丙烯醚)

将 60% 的氢氧化钠(1.9g、48 毫摩尔)混悬在 THF(100ml)中,于 0℃ 滴加六氟乙酰丙酮(10.0g、48 毫摩尔)。于 0℃ 搅拌 10 分钟,然后在室温搅拌 20 分钟。然后将反应液冷却至-78℃,并在该温度加入碘化铜(25g、131 毫摩尔),然后在-78℃ 搅拌 10 分钟,在-30℃ 搅拌 10 分钟。然后再次将反应液冷却至-78℃,1 个小时内滴加 9H,9H-全氟-2,5 二甲基-3,6-二氧-8 壬烯酰氯(17.6g、40 毫摩尔)。将反应混合物升温,6 小时内升至 10℃。将反应液过滤,向得到的液体中加入乙醚,用 1N 的盐酸洗,然后用水洗净,并用无水硫酸镁进行干燥。减压除去溶剂,蒸馏,在 0.5mmHg,60℃ 得到如下所示的 3H,12H,12H-全氟-5,8-二甲基-6,9-二氧-3-三氟乙酰基-11-十二烯-2,4-二酮(14.3g,23.3 毫摩尔,收率 58%)。



合成例 5(合成具有 CO 基团的含氟烯丙醚的均聚物)

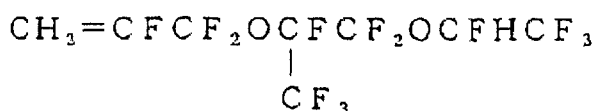
向配有搅拌装置和温度计的 100ml 玻璃四口烧瓶中加入 10.0g 3H,12H,12H-全氟-5,8-二甲基-6,9-二氧-3-三氟乙酰基-11-十二烯-2,4-二酮和 5.3g 含有 8.0 重量%的 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$ 的全氟己烷溶液,充分进行氮气交换,然后在氮气的保护下于 30℃,搅拌 5 小时,生成高粘度的固体。

将得到的固体溶解在丙酮中,并将该溶液注入到全氟己烷溶液中,然后分离,真空下干燥,得到 7.3g 无色透明的聚合物。

该聚合物经 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR、IR 分析,证明是仅由上述含氟烯丙醚的结构单元构成的侧链末端具有酮基的含氟聚合物。另外,以四氢呋喃作溶剂,通过 GPC 分析,测定其数均分子量为 3000,重均分子量为 4000。

合成例 6(比较合成例)

向配有搅拌装置、温度计的 100ml 玻璃四口烧瓶中加入 10.0g 如下式所示的不含官能团的化合物:



和 4.1g 含有 8.0 重量%的 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$ 的全氟己烷溶液，充分进行氮气交换，然后在氮气的保护下于 30℃，搅拌 6.5 小时，生成高粘度的固体。

将得到的固体溶解在丙酮中，并将该溶液注入到全氟己烷中，然后分离，真空下干燥，得到 6.62g 无色透明的聚合物。

该聚合物经 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR、IR 分析，证明是仅由上述含氟烯丙醚的结构单元构成的含氟聚合物。另外，以四氢呋喃作为溶剂，通过 GPC 分析，测定其数均分子量为 13000，重均分子量为 20000。

实施例 1 (制造含有稀土金属的含氟树脂组合物)

向配有搅拌装置和温度计的 100ml 玻璃四口瓶中加入 2.09g 合成例 1 得到的具有 COOH 基团的含氟烯丙醚的均聚物和 15g 甲醇，搅拌下滴加 8g 溶解了 0.62g (1.54mmol) 醋酸铈(III)的四水合物 ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的水溶液，滴加 5 分钟。滴加完毕后，继续搅拌 2 小时，然后静置 30 分钟，使生成的粘性固体沉淀。倾泻除去上清的甲醇溶液，用丙酮洗涤 3 次，洗净固体。然后，于 60℃，真空干燥 12 小时，得到 1.93g 无色透明固体。

实施例 2 (制造含有稀土金属的含氟树脂组合物)

向配有搅拌装置和温度计的 100ml 玻璃四口瓶中加入 2.04g 合成例 1 得到的具有 COOH 基团的含氟烯丙醚的均聚物和 15g 甲醇，搅拌下滴加 3g 溶解了 0.61g (1.61mmol) 氯化铒的六水合物 ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的甲醇，滴加 5 分钟。滴加完毕后，继续搅拌 2 小时，蒸发浓缩溶液的同时加热到 60℃，持续加热 1 小时，得到 2.19g 粉红色固体。

实施例 3 (制造含有稀土金属的含氟树脂组合物)

向配有搅拌装置和温度计的 100ml 玻璃四口瓶中加入 2.05g 合成例 2 得到的具有 COOH 基团的含氟烯丙醚的共聚物和 15g 甲醇，搅拌下滴加 8g 溶解了 0.62g (1.54mmol) 醋酸铈(III)的四水合物 ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的水溶液，滴加 5 分钟。滴加完毕后，继续搅拌 2 小时，然后静置 30 分钟，使生成的粘性固体沉淀。倾泻除去上清的甲醇溶液，用丙酮洗涤 3 次，

洗净固体。然后，于 60℃，真空干燥 12 小时，得到 1.74g 无色透明固体。

实施例 4(制造含有稀土金属的含氟树脂组合物)

向配有搅拌装置和温度计的 100ml 玻璃四口瓶中加入 2.00g 合成例 5 得到的具有 CO 基团的含氟烯丙醚的均聚物和 15g 甲醇，搅拌下滴加 8g 溶解了 0.62g(1.54mmol)醋酸铈(III)的四水合物($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的水溶液，滴加 5 分钟。滴加完毕后，继续搅拌 2 小时，然后静置 30 分钟，使生成的粘性固体沉淀。倾泻除去上清的甲醇溶液，用丙酮洗涤 3 次，洗净固体。然后，于 60℃，真空干燥 12 小时，得到 2.03g 无色透明固体。

比较例 1(制造不含有官能团的含氟树脂组合物)

向配有搅拌装置和温度计的 100ml 玻璃四口瓶中加入 2.00g 合成例 6 得到的不含有官能团的含氟烯丙醚的均聚物和 15g 甲醇，搅拌下滴加 8g 溶解了 0.62g(1.54mmol)醋酸铈(III)的四水合物($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的水溶液，滴加 5 分钟。滴加完毕后，继续搅拌 2 小时，然后静置 30 分钟，使生成的粘性固体沉淀。倾泻除去上清的甲醇溶液，用丙酮洗涤 3 次，洗净固体。然后，于 60℃，真空干燥 12 小时的过程中出现混浊，不可在光学用途中使用。

参考例 1(评价具有官能团的含氟聚合物的物理性质)

(1)含氟树脂组合物的配制

将合成例 1,2,5 得到的具有官能团的含氟聚合物溶解在甲乙酮(MEK)中，并调整聚合物浓度为 50 重量%。

(2)制作具有官能团的含氟聚合物的薄膜

用涂布辊将 50%的具有官能团的含氟聚合物的 MEK 溶液涂布在 PET 薄膜上，并使干燥后膜厚为规定厚度，于 50℃，真空干燥 10 分钟，将得到的流延薄膜从 PET 薄膜上剥离，得到膜厚约为 1mm 和约为 100 μm 的薄膜。

(3)测定薄膜的物理性质

评价得到的薄膜的以下物理性质。

①测定吸光系数

用自动分光光度计((株)日立制作所制的 U-3410)测定 1mm 厚的薄膜

在波长 300~1700nm 的透光率曲线。根据得到的谱图，通过下式计算出吸光系数。

吸光系数 = 吸光度 / 样品薄膜厚度

结果如表 1 所示。

②测定折射率

用阿贝折射计对约 100 μm 厚的薄膜在 25℃ 测定 550nm 波长的光线的折射率。结果如表 1 所示。

③测定热特性(DSC)

用差热分析仪((株)岛津制作所制 DSC-50)在升温速度为 10℃/分的条件下测定热特性，没有发现明显显示熔点的峰，所有的薄膜都是非晶态的。

④测定热分解温度

用热重量仪((株)岛津制作所制 TGA-50)在氮气保护下以升温速度为 10℃/分的条件下进行测定，以减少 10% 的重量的温度评价。结果如表 1 所示。

表 1

		合成例 1	合成例 2	合成例 5
含氟量(%)		55	56	59
吸光系数 (cm ⁻¹)	650nm	0.019	0.015	0.020
	1310nm	0.023	0.036	0.033
	1550nm	0.253	0.151	0.192
折射率		1.352	1.350	1.361
热分解温度(℃)		260	272	310

得到的具有官能团的含氟聚合物都是具有高透明性和耐热性的材料。

实施例 5(评价具有官能团的含氟聚合物和稀土金属的组合物的物理性质)

评价实施例 1~3 得到的含氟树脂组合物的如下物理性质。

①测定荧光光谱

用自动记录分光光度计((株)日立制作所制的 U-34110)测定 300~1700nm 波长范围的吸光光谱，计算对应吸光度峰的吸光波长，作为后续

的荧光测定的激发波长。含有铕的试料以上述吸光光谱测定的铕的吸光波长作为激发波长，用荧光光度计((株)日立制作所制的 F-3040)测定 300~700nm 波长范围的荧光光谱。已知含有铕的试料在 1500nm 附近的近红外范围可以产生荧光，所以用近红外相机(滨松(株)制的 C-5840)观察有无近红外荧光。结果如表 2 所示。

② 测定折射率

在 25℃，用阿贝折射仪测定对于 550nm 波长的光线的折射率。结果如表 2 所示。

③ 稀土金属阳离子的含量

精确称取试料约 2g，在 600℃的电炉中完全燃烧，通过燃烧灰烬的重量比计算出含量。结果如表 2 所示。

④ 测定荧光寿命

测定实施例 1 的样品的发光寿命(发光强度降低到激发瞬间强度的 37%所需要的时间)约为 0.8ms。该发光寿命比普通的色素类化合物(例如荧光素、若丹明等)延长了 $10^4 \sim 10^6$ 倍左右，所以可以较容易地形成光放大作用所必需的反转分布状态。

⑤ 耐久性试验

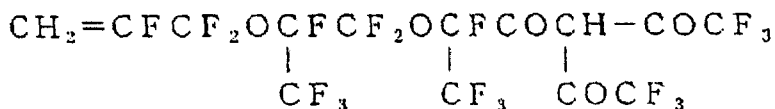
将实施例 1 的样品在温度为 80℃，湿度为 85%的环境下保存 1 周，其透明性没有降低。

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
稀土金属	Eu	Er	Eu
稀土金属含量 (重量%)	12	9	7
激发波长 (nm)	394	980	394
荧光(波长)	有(615nm)	有(1550nm)	有(615nm)
折射率	1.38	1.39	1.38

合成例 7(合成具有 CO 基团的含氟烯丙醚的均聚物)

与合成例 5 同样，加入 3.1g 3H, 12H, 12H-全氟-5, 8-二甲基-6, 9-二氧-3-三氟乙酰基-11-十二烯-2, 4-二酮:



和 1.3g 含有 8.0 重量%的 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$ 的全氟己烷溶液，充分进行氮气交换，然后在氮气的保护下于 30℃，搅拌 5 小时，生成高粘度的固体。

将得到的固体溶解在丙酮中，并将该溶液注入到全氟己烷溶液中，然后分离，真空下干燥，得到 1.6g 无色透明的聚合物。

该聚合物经 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR、IR 分析，证明是仅由上述含氟烯丙醚的结构单元构成的侧链末端具有酮基的含氟聚合物。含氟量为 59 重量%。另外，以四氢呋喃作溶剂，通过 GPC 分析，测定其数均分子量为 6000，重均分子量为 7500。

实施例 6

将合成例 7 得到的聚合物溶解在 MEK 溶液中，使其含有 5 重量%。向该溶液中添加氯化铯，并控制铯离子的浓度相对聚合物为 1 重量%。溶液呈无色透明。根据常例流延得到的聚合物薄膜也是无色透明的。铯的激发波长是 394nm，用该波长的光照射时发出红光。

另外，用荧光分光器((株)日立制作所制的 F-4010)在激发波长 394nm 下测定 615nm 发光积分强度时，以作为基准的氯化铯的 0.3mM 浓度的水溶液中的积分强度为 1，可以得到约 120 的高值。

比较例 2(在不含官能团的高分子中的分散性)

在醋酸丁酯中溶解 5 重量%的聚甲基丙烯酸甲酯(三菱人造丝社制アクリペット)。该溶液中加入氯化铯，并控制其浓度为聚合物的 1 重量%。溶液呈无色透明。但是通过常例流延时得到的聚合物薄膜混浊。

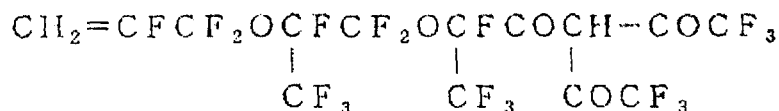
另外，用荧光分光器((株)日立制作所制的 F-4010)在激发波长 394nm 下测定 615nm 发光积分强度时，以作为基准的氯化铯的 0.3mM 浓度的水溶液中的积分强度为 1，可以得到 1 以下的低值。

比较例 3(在不含官能团的氟系高分子中的分散性)

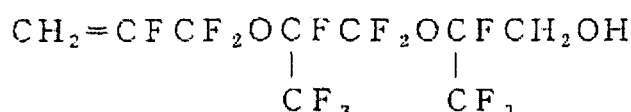
在氟系溶剂(スリーエム社制的 FC-75)中溶解 5 重量%的特氟隆 AF1600(杜邦社制的アクリペット)。该溶液中加入氯化铯，并控制其浓度为聚合物的 1 重量%。溶液呈无色透明。但是通过常例流延时得到的聚合物薄膜混浊。

合成例 8(合成具有 CO 基团和羟基基团的含氟烯丙醚的共聚物)

向配有搅拌装置和温度计的 100ml 玻璃四口烧瓶中加入 10.0g 3H, 12H, 12H-全氟-5,8-二甲基-6,9-二氧-3-三氟乙酰基-11-十二烯-2,4-二酮(具有 CO 基团的含氟烯丙醚):



和 10.2g 全氟(1,1,9,9-四氢-2,5-双三氟甲基-3,6-二氧壬烯醇)(具有 OH 基团的含氟烯丙醚):



, 充分搅拌后, 加入 9.8g 含有 8.0 重量%的 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$ 的全氟己烷溶液, 充分进行氮气交换, 然后在氮气的保护下于 30°C, 搅拌 5 小时, 生成高粘度的固体。

将得到的固体溶解在丙酮中, 并将该溶液注入到全氟己烷溶剂中, 然后分离, 真空下干燥, 得到 14.7g 无色透明的聚合物。

该聚合物经 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR、IR 分析, 证明是侧链末端具有酮基和羟基的只由上述含氟烯丙醚的结构单元的构成的含氟共聚物。其组成比为具有 CO 基团的含氟烯丙醚 / 具有 OH 基团的含氟烯丙醚 = 51/49(摩尔%)。另外, 以四氢呋喃作溶剂通过 GPC 分析, 测定其数均分子量为 3200, 重均分子量为 4200。

合成例 9(合成具有 CO 基团和固化部分的含氟烯丙醚的共聚物)

向配有循环冷凝器、温度计、搅拌装置和滴液漏斗的 200ml 四口烧瓶中加入 80ml 乙醚、5.1g 合成例 8 得到的具有 CO 基团和羟基的含氟烯丙醚的共聚合物和 2.1g 吡啶, 冰水冷却到 5°C 以下。

氮气的保护下, 边搅拌边滴加溶解了 2.0g α -氟代丙烯酸酰氟: $\text{CH}_2=\text{CFCOF}$ 的 20ml 乙醚, 约滴加 30 分钟。

滴加完毕后升至室温, 并继续搅拌 4.5 小时。

反应结束后, 将该醚溶液装入分液漏斗, 依次用水、2% 盐酸水溶液、5% NaCl 水溶液洗涤后, 再用水反复洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 最后

过滤醚溶液，分离得到具有 CO 基团和固化部分的含氟烯丙醚的共聚物。

该醚溶液经 ^{19}F -NMR 分析，转化率接近为 100%，含氟量为 57 重量%。经 IR 分析，观测到 1661cm^{-1} 的碳-碳双键的吸收。另外经 DSC 分析确认为非晶态。

实施例 7 (制作固化薄膜)

向合成例 9 得到的具有 CO 基团和固化部分(α -氟代丙烯酰基)的含氟聚合物(醚溶液)中加入 MEK 后，通过蒸发器除去醚，使聚合物的浓度为 50 重量%。该溶液中加入一定量氯化铯，并控制铯离子浓度为聚合物的 5 重量%。然后向 10g 该溶液中加入 0.1g 作为活性能量射线固化引发剂的 2-羟基-2-甲基苯基乙基酮。

得到无色透明的溶液。用涂布辊在铝箔上涂布约 $100\mu\text{m}$ 厚溶液，于 50°C ，真空干燥 10 分钟。干燥后的未固化薄膜上用高压汞灯照射 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 强度的紫外线，然后用稀盐酸溶解铝箔，做成样品薄膜。

得到的固化薄膜无色透明，铯的激发波长为 394nm，用该波长的光照射时发出很强的红光。

实施例 8 (制作光放大元件)

光放大元件的制作顺序如下。

以实施例 1 配制的含氟树脂组合物作为芯部用材料，以合成例 1 配制的具有官能团的含氟聚合物作为包被部用材料制作光放大元件。

将这 2 种材料分别溶解在甲基异丁基酮中。首先，在塑料基板或硅基板上涂布 $15\mu\text{m}$ 厚的包被部用材料。干燥处理后在包被部用材料的薄膜上涂布约 $8\mu\text{m}$ 厚的芯部用材料。然后用光掩模 4 通过光蚀刻法在芯层上形成掩模图案。对形成掩模图案的芯层用 RIE 法进行蚀刻，形成芯部图案。除去掩模，作为芯部加工成长 50mm、宽 $8\mu\text{m}$ 、厚 $8\mu\text{m}$ 的线状长方形。加工后，如图 1 所示将包被部涂布在芯部上，制成光放大元件。

然后，测定制作的光放大元件的传输损失，即测定波长 633nm 的光线通过芯部的传输损失。其结果为 0.3dB/cm。

另外，用紫外灯照射上述形成的光放大元件，观察光放大元件的主面，可以观察到对应芯部的线状 Eu 离子特有的红色发光图案。这种现象

表明光放大作用必需的稀土类 Eu 离子只在芯部含有。

通过本发明可以得到不仅能维持可视光到近红外范围的透明性，而且由特定官能团与稀土金属离子形成稳定结构的良好的光放大材料和发光材料。使用该含氟树脂组合物可以通过简单工程制作优异的光放大元件和发光元件。

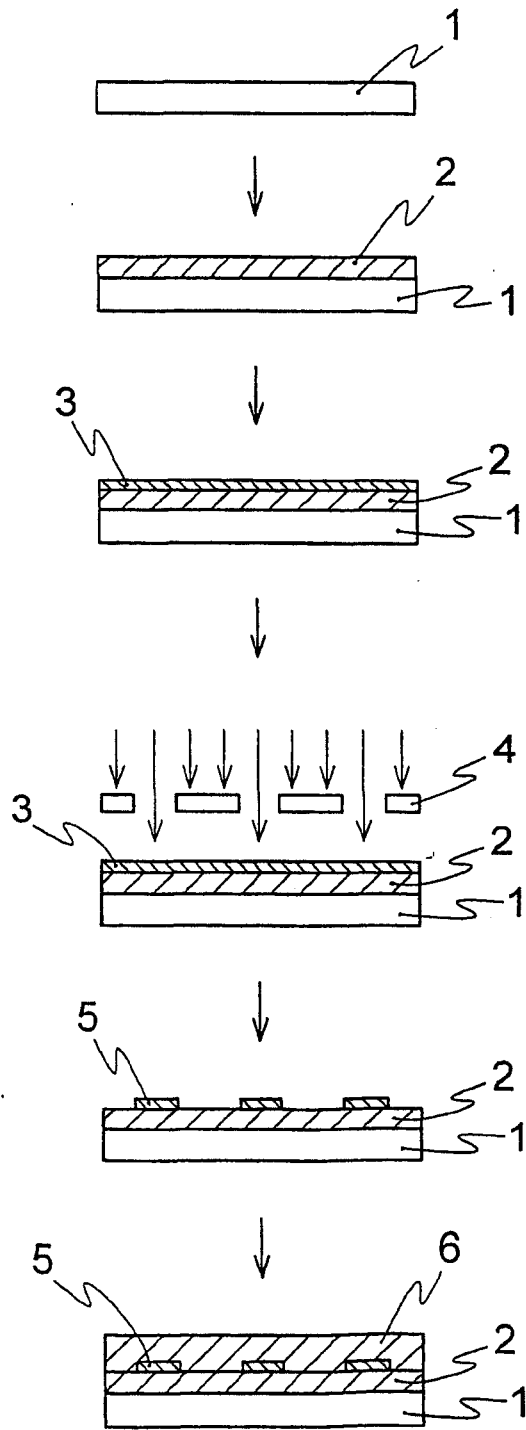


图 1