

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 27 年 7 月 9 日 (2015.7.9)

【公表番号】特表 2014-517131 (P2014-517131A)

【公表日】平成 26 年 7 月 17 日 (2014.7.17)

【年通号数】公開・登録公報 2014-038

【出願番号】特願 2014-516319 (P2014-516319)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/331 (2006.01)

C 0 8 G 65/333 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 65/331

C 0 8 G 65/333

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 5 月 20 日 (2015.5.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 式 ($\text{CHXCF}_2\text{CF}_2\text{O}$) - (式中、X は水素またはフッ素である) の 1 つ以上の単位を含むフルオロポリオキシアルキレンセグメント (鎖 R_a) ;

B) (パー) フルオロポリオキシアルキレンセグメント (鎖 R_f) 、すなわち、少なくとも 1 つのカテナリーエーテル結合および少なくとも 1 つのフルオロカーボン部分を有する繰り返し単位を含むセグメントであって、鎖 R_a とは異なり、 400 g/mol を超える分子量を有する、セグメント、

を含む (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマーの製造方法であって：

無機または有機フッ化物の存在下での、前記 R_f 鎖を含む (パー) フルオロポリエーテルのフッ化アシルによる 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロオキシタン (2, 2, 3, 3 - tetrafluorooxethane) の開環反応を含む、方法。

【請求項 2】

前記 (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマーが、以下の式 (I A) :

$R_a - R_f - R_a$,

(I A)

を満たし、式中、鎖 R_f は、請求項 1 に記載の通りであり、鎖 R_a は：

式：

$(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$

(I I)

(式中、n は 1 以上の整数である)

の基 (I I) ;

式：

$(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$

(I I I)

(式中：

n は前述の定義の通りであり、

R は、水素、ヒドロキシ基、または $\text{W} - \text{R}^1$ 基であり、W は結合であるか、または - O -

、 $-NH-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-NHC(O)-$ から選択され、 R^1 は：直鎖または分岐で飽和または不飽和の $(C_1 \sim C_{36})$ 炭化水素鎖； $(C_5 \sim C_{14})$ シクロアルキル基または $(C_5 \sim C_{14})$ シクロアルキル $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル基であって、前記シクロアルキル部分が、1つ以上の $(C_1 \sim C_4)$ 直鎖または分岐のアルキル鎖で任意選択的に置換される基； $(C_6 \sim C_{14})$ アリール基または $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル $(C_6 \sim C_{14})$ アリール基、ならびに式 $-R^A-CR_H=CH_2$ の基から選択され、 R は、水素、あるいは $(C_1 \sim C_{34})$ 直鎖または分岐で飽和または不飽和の炭化水素鎖であり、 R^A は：

$(j) -NH-R^B-O-CO-$ ；

$(jj) -NH-R^B-NHCOO-R^B-OCO-$ ；

$(jjj) -R^B-O-CO-$

から選択され；

R^B は、 $(C_1 \sim C_{10})$ 脂肪族基、 $(C_5 \sim C_{14})$ 脂環式基、 $(C_6 \sim C_{14})$ 芳香族、または $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル $(C_6 \sim C_{14})$ アリール基から選択される二価の基である）

の基（III）；

式：

$(CH_2CF_2CF_2O)_nCH_2CF_2CH_2OR'$
(IV)

（式中、 n は前述の定義の通りであり、 R' は、水素または $(CHR^2CHR^3O)_m-R^4$ 基であり；

R^2 および R^3 は、どちらも水素であるか、または一方が水素で他方がメチルであり；

m は 0 または 1 以上の整数であり；

R^4 は：

水素（但し、 m が 0 の場合、 R^4 は水素ではない）；

直鎖または分岐で飽和または不飽和の $(C_1 \sim C_{36})$ 炭化水素鎖； $(C_5 \sim C_{14})$ 脂環式基または $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル $(C_5 \sim C_{14})$ シクロアルキル基； $(C_6 \sim C_{14})$ 芳香族基または $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル $(C_6 \sim C_{14})$ 芳香族基；

$P(O)R^5R^6$ 基（式中、 R^5 および R^6 は、互いに独立して、ヒドロキシおよび $-O-X^+$ 基から選択され、 X^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $(NH_3R')^+$ 、 $(NH_2R'R')^+$ 、および $(NHR'R'R')^+$ からから選択され、 R は、 H 、あるいは 1 つ以上の $-OH$ 基を任意選択的に含有する線状または分岐の $(C_1 \sim C_{22})$ アルキル基であり、 R' 、 R'' 、および R''' は、互いに同じまたは異なるものであって、線状または分岐の $(C_1 \sim C_{22})$ アルキル基であって、1 つ以上の $-OH$ 基を任意選択的に含有するか、または任意選択的に互いに結合して N -複素環式基を形成する）；

COR^7 基（式中、 R^7 は、直鎖または分岐で飽和または不飽和の $(C_1 \sim C_{36})$ 炭化水素鎖、好ましくは $-CR_H=CH_2$ 鎖であって、 R_H は、水素、あるいは直鎖または分岐で飽和または不飽和の $(C_1 \sim C_{34})$ 炭化水素鎖であるか、あるいは R^7 は、 $(C_5 \sim C_{14})$ 脂環式基または $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル $(C_5 \sim C_{14})$ シクロアルキル基； $(C_6 \sim C_{14})$ 芳香族基または $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル $(C_6 \sim C_{14})$ 芳香族基である）；

$CONHR^8$ 基（式中、 R^8 は R^7 と同じであるか、または COR^7 基であり、 R^7 は前述の定義の通りである）；

$CO-R^A-CR_H=CH_2$ 基（式中、 R_H は、水素、あるいは直鎖または分岐で飽和または不飽和の $(C_1 \sim C_{34})$ 炭化水素鎖であり、 R_A は：

$(j) -NH-R^B-O-CO-$ ；

$(jj) -NH-R^B-NHCOO-R^B-OCO-$ ；

$(jjj) -R^B-O-CO-$

からなる群から選択され；

R^B は、 $(C_1 \sim C_{10})$ 脂肪族基、 $(C_5 \sim C_{14})$ 脂環式基、 $(C_6 \sim C_{14})$ 芳香

族基、または (C₁ ~ C₁₀) 脂肪族 (C₆ ~ C₁₄) 芳香族基から選択される二価の基である)

から選択される)

の基 (IV);

式:

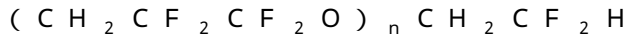


(V)

(式中、n は前述の定義の通りであり、Y はフッ素または水素である)

の基 (V);

式:



(VI)

(式中、n は前述の定義の通りである)

の基 (VI)

から選択され、

R_a′ は、R_a と同じであるか、あるいは水素原子および / または塩素原子を任意選択的に含有する (C₁ ~ C₅) (パー)フルオロアルキル基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

鎖 R_f が、式 - (CF₂CF₂O)_p・(CF₂O)_q・- を満たし、p′ および q′ が、0 の整数であり、鎖 R_f の分子量が 400 g/mol を超えるように選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

A) 式 (CHXCF₂CF₂O)・- (式中、X は水素またはフッ素である) の 1 つ以上の単位を含むフルオロポリオキシアルキレンセグメント (鎖 R_a);

B) 式 - (CF₂CF₂O)_p・(CF₂O)_q・- を満たす (パー)フルオロポリオキシアルキレンセグメント (鎖 R_f) を含む (パー)フルオロポリエーテルブロックコポリマーであって、p′ および q′ が、0 の整数であり、鎖 R_f の分子量が 400 g/mol を超えるように選択される、(パー)フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 5】

以下の式 (IA):



を満たし、式中:

鎖 R_f は、請求項 4 に記載の通りであり;

R_a および R_a′ は、請求項 2 に記載の基 (IV) であり、n は 5 ~ 15 の範囲であり、R′ は (CHR²CHR³O)_m・R⁴ 基であり、R⁴ は CO・R_A・CR_H=CH₂ 基であり、R^A は -NH・R^B・O・CO・基であり、R^B は請求項 1 に記載の通りであり;

R_a′ は R_a と同じである、

請求項 4 に記載の (パー)フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 6】

以下の式 (IA):



を満たし、式中:

鎖 R_f は、請求項 4 に記載の通りであり;

R_a は、請求項 2 に記載の基 (V) であり、n は 5 ~ 15 の範囲であり、

R_a′ は R_a と同じである、

請求項 4 に記載の (パー)フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 7】

以下の式 (IA):



を満たし、式中:

鎖 R_f は、請求項 4 に記載の通りであり；

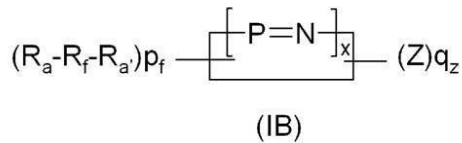
鎖 R_a は、請求項 2 に記載の基 (VI) であり、 n は 5 ~ 15 の範囲であり、

$R_{a'}$ は R_a と同じである、

請求項 4 に記載の (パー)フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 8】

式：



を満たし、式中：

R_f は、請求項 4 に記載の通りであり；

R_a は、式 $(CH_2CF_2CF_2O)_nCH_2CF_2CH_2O(CHR^2CHR^3O)_m$ の基であり、 R^2 および R^3 は前述の定義の通りであり、 m は 0 または 1 以上の整数であり；

$R_{a'}$ は、 R_a と同じであるか、または $(C_1 \sim C_5)$ (パー)フルオロアルキル基であり；

Z は、式 $-O^-M^+$ の極性基 (式中、 M は、水素、一価の金属、好ましくは Li 、 Na 、 K から選択されるアルカリ金属、 $NR_aR_bR_cR_d$ から選択されるアンモニウム基から選択され、 R_a 、 R_b 、 R_c 、および R_d のそれぞれは、独立して、水素原子、または任意選択的にフッ素化される $(C_1 \sim C_{22})$ 炭化水素基である)、または式 $-O^-)_2M'^{2+}$ の極性基 (ここで、 M' は二価の金属であり、好ましくは Ca および Mg から選択されるアルカリ土類金属である) であり；

x は 3 または 4、但し、：

x が 3 である場合、 p_f は 1 ~ 6 の整数であり、 q_z は 0 または 1 ~ 5 の整数であり、 $p_f + q_z$ は 6 であり；

x が 4 である場合、 p_f は 1 ~ 8 の整数であり、 q_z は 0 または 1 ~ 7 の整数であり、 $p_f + q_z$ は 8 である、

請求項 4 に記載の (パー)フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 9】

鎖 R_a および $R_{a'}$ の一方または両方が式：

$HO-R_{diol}-OH$ および / または

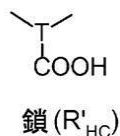
(式中、 R_{diol} は、 $C_2 \sim C_{14}$ 炭化水素基であり、1 つ以上の脂環式基または芳香族基および / またはさらなる官能基を任意選択的に含有する)

のジオール化合物と、ウレタン部分またはエステル部分を介して結合している、請求項 4 に記載の (パー)フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 10】

R_{diol} が：

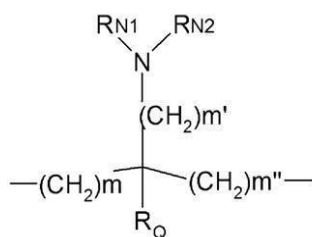
カルボン酸を含有する鎖 (R'_{HC})：



(式中、 T は、2 ~ 12 個の炭素原子を含む、線状または分岐の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素鎖、 $C_3 \sim C_{12}$ 脂環式基、または $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族基から選択される三価の炭化水素基

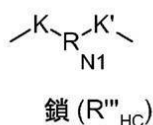
である) ;

アミンを含有する鎖 (R ' ' H C) :



(式中、R_{N1} および R_{N2} は、前述の定義と同じ意味を有し ; より好ましくは、R_{N1} および R_{N2} は独立して、線状または分岐の C₁ ~ C₄ アルキル基から選択され ; m、m'、および m'' は 0 または 1 ~ 4 の整数であり、但し、m および m'' の少なくとも 1 つは 0 ではなく、R_Q は、H、あるいは線状または分岐の C₁ ~ C₄ アルキル基である)

アミンを含有する鎖 (R ' ' ' H C) :

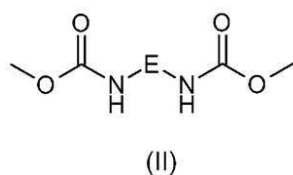


(式中、R_{N1} は前述の定義と同じ意味を有し ; 好ましくは、R_{N1} は C₁ ~ C₄ アルキル基から選択され、K および K' は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する二価の炭化水素基である)

から選択される、請求項 9 に記載の (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 11】

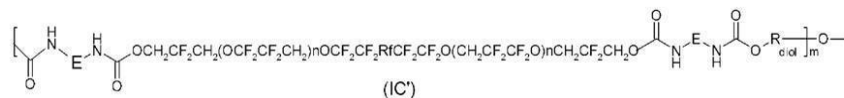
ウレタン部分が式 (I I) :



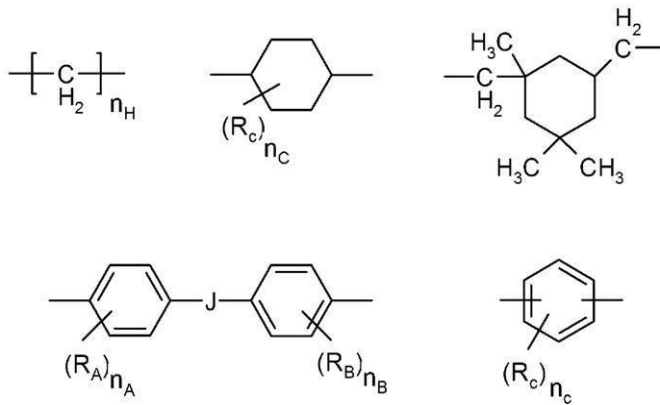
を満たし、式中、E は、1 つ以上の脂環式基または芳香族基を任意選択的に含む線状または分岐の二価の炭化水素基である、請求項 9 または 10 に記載の (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 12】

式 (I C ') :



を満たし、式中、R_f は、請求項 4 に記載の通りであり、n および m は 1 を超える整数であり、R_{diol} は請求項 8 に記載の通りであり、E は式 :



の基であり、

n_H は 1 ~ 12 の整数であり、好ましくは 6 であり；

J は、単結合、メチレン基 (- CH₂ -)、酸素原子 (- O -)、- C (CH₃)₂ - 基、- C (CF₃)₂ - 基、- SO₂ - 基、- C (O) - 基から選択される二価の結合基であり、好ましくは J はメチレン基であり；

R_A 、 R_B 、 R_C 、および R_D のそれぞれは、出現ごとに同じまたは異なるものであって、独立して、ハロゲン原子 (たとえば Cl、Br、F)、C₁ ~ C₆ 炭化水素基、置換基であって - OR_H、- NR_H、R_H、 \cdot 、- C (O) - R_H、 \cdot から選択される置換基であり、 R_H 、 $R_H \cdot$ 、 $R_H \cdot$ 、および $R_H \cdot$ は、互いに同じまたは異なるものであって、出現ごとに独立して、水素原子または C₁ ~ C₆ 炭化水素基であり；

n_A 、 n_B 、および n_D は独立して、0 ~ 4 の間の整数であり；

n_C は 0 ~ 10 の間の整数である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマー。

【請求項 13】

請求項 4 ~ 12 のいずれか一項に記載の (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマーの潤滑剤としての使用。

【請求項 14】

請求項 4 ~ 12 のいずれか一項に記載の (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマー、あるいは耐水剤および耐油剤としての使用。

【請求項 15】

添加剤またはビヒクルと混合された請求項 4 ~ 12 のいずれか一項に記載の (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマーを含む潤滑剤組成物。

【請求項 16】

添加剤またはビヒクルと混合された請求項 4 ~ 12 のいずれか一項に記載の (パー) フルオロポリエーテルブロックコポリマーを含む、耐水性および耐油性組成物。