

【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20年6月5日(2008.6.5)

【公開番号】特開2001-354720(P2001-354720A)

【公開日】平成13年12月25日(2001.12.25)

【出願番号】特願2001-120969(P2001-120969)

【国際特許分類】

C 0 8 F 16/24 (2006.01)

C 0 7 C 41/24 (2006.01)

C 0 7 C 43/17 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 16/24

C 0 7 C 41/24

C 0 7 C 43/17

【手続補正書】

【提出日】平成20年4月18日(2008.4.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

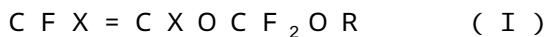
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の式：



[式中、RはC₂～C₆直鎖状もしくは分岐状あるいはC₅～C₆環状(ペル)フルオロアルキル基、または1～3の酸素原子を含むC₂～C₆直鎖状もしくは分岐状(ペル)フルオロオキシアルキル基であり；Rが上で定義したフルオロアルキルまたはフルオロオキシアルキル基であるとき、以下：H、Cl、Br、Iから選択され、互いに等しくまたは異なる1～2の原子を含むことができる；X = F、Hである]

を有するフルオロビニルエーテル。

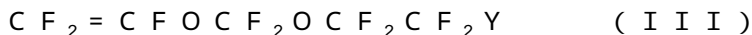
【請求項2】 式：



[式中、Y = F、OCF₃；Xは上記のとおりである]

を有する請求項1によるフルオロビニルエーテル。

【請求項3】 式：



[式中、Yは上記のとおりである]

を有する請求項1または2によるフルオロビニルエーテル。

【請求項4】 式：



を有する請求項1～3のいずれか1つによるフルオロビニルエーテル。

【請求項5】 少なくとも1つの別の重合性モノマーと、請求項1～4のいずれか1つによるフルオロビニルエーテルを重合することにより得られうるホモポリマーを含むポリマー。

【請求項6】 コモノマーが、任意に水素および/または塩素および/または臭素および/またはヨウ素および/または酸素を含む、重合性二重結合C=Cを少なくとも1つ有するフッ素化された化合物である請求項5によるコポリマー。

【請求項7】 任意の共重合性モノマーが、フッ素化されていないオレフィンC₂

~ C₈である請求項 5 または 6 によるコポリマー。

【請求項 8】 コモノマーが以下：

- C₂ ~ C₈ペルフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロペン (HEP)、ヘキサフルオロイソブテン；
- C₂ ~ C₈水素化フルオロオレフィン、好ましくはフッ化ビニル (VF)、フッ化ビニリデン (VDF)、トリフルオロエチレン、CH₂=CH-R²_fペルフルオロアルキルエチレン [式中、R²_fはC₁ ~ C₆ペルフルオロアルキルである]；
- C₂ ~ C₈クロロ - および / または プロモ - および / または ヨード - フルオロオレフィン、好ましくはクロロトリフルオロエチレン (CTFE) およびプロモトリフルオロエチレン；
- CF₂=CFOR²_f (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) [式中、R²_fはC₁ ~ C₆ (ペル)フルオロアルキル、好ましくはトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチルまたはヘプタフルオロプロピルである]；
- CF₂=CFOX^a (ペル)フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル [式中、X^aは：1以上のエーテル基を有する、C₁ ~ C₁₂アルキル、またはC₁ ~ C₁₂オキシアルキル、またはC₁ ~ C₁₂ (ペル)フルオロオキシアルキル、好ましくはペルフルオロ - 2 - プロポキシプロピルである]；
- 構造CF₂=CFOX^bSO₂F [式中、X^b=CF₂CF₂、CF₂CF₂CF₂、CF₂CF(CF₂X^c) [ここで、X^c=F、Cl、Br]]を有するスルホン酸系モノマーから選択される請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 つによるコポリマー。

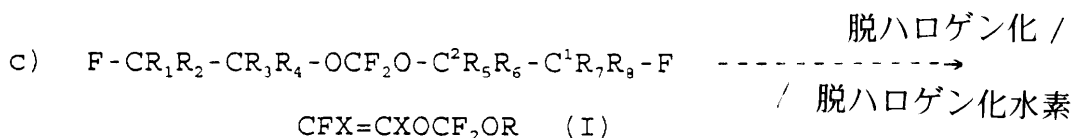
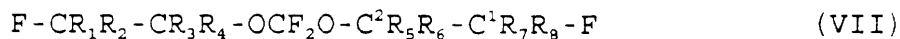
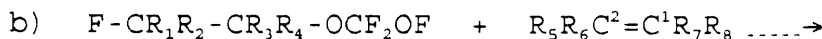
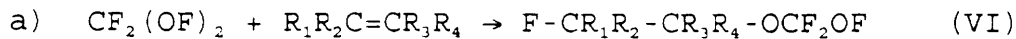
【請求項 9】 (ペル)フルオロポリマーが、結晶ゾーンを形成させる量の請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによるビニルエーテルの量を含むために、プラスチックのものである請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 つによるポリマー。

【請求項 10】 (ペル)フルオロポリマーが、非晶質ポリマーを得る、すなわち結晶ゾーンの消失を引き起こすような量の請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによるビニルエーテルを含むために、エラストマーのものである請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 つによるポリマー。

【請求項 11】 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによるビニルエーテルの量が、約 15 ~ 20 モル%の範囲である請求項 10 によるポリマー。

【請求項 12】 反応式：

【化 1】



[式中、

化合物 (VII) 中、

R₁、R₄は同一または異なって、H、Fであり；R₂、R₃は同一または異なって、H、Clであり、以下の条件下：

(1) 最終反応が脱ハロゲン化のとき R₂、R₃=Clであり、

(2) 最終反応が脱ハロゲン化水素のとき、R₂、R₃の2つの置換基の一つがHであり、他がClである；

R₅、R₆、R₇、R₈は：

- F、またはそれらの一つはC₁ ~ C₄直鎖状もしくは分岐状ペルフルオロアルキル基ま

たは 1 ~ 3 の酸素原子を含む $C_1 \sim C_4$ 直鎖状もしくは分岐状ペルフルオロオキシアルキル基であるか、または

R_5 および R_7 、または R_6 および R_8 は、互いに結合して C^2 および C^1 と共に $C_5 \sim C_6$ 環状ペルフルオロアルキル基を形成し；

- $R_5 \sim R_8$ 基の一つが $C_2 \sim C_4$ 直鎖状もしくは分岐状フルオロアルキルであるとき、または 1 ~ 3 の酸素原子を含む $C_2 \sim C_4$ 直鎖状もしくは分岐状フルオロオキシアルキル基であるとき、他の $R_5 \sim R_8$ の 1 または 2 は、F であり、残りの 1 または 2 は同一または互いに異なって、H、Cl、Br、ヨウ素から選択され；H、Cl、Br、ヨウ素から選択される置換基が 2 つであるとき、それらは両方とも同じ炭素原子に結合し； R_5 および R_7 、または R_6 および R_8 は、互いに結合して C^2 および C^1 と共に $C_5 \sim C_6$ 環状フルオロアルキル基を形成し、2 つの遊離置換基 R_6 、 R_8 または R_5 、 R_7 の一つは、F であり、他は H、Cl、Br、ヨウ素から選択される；

- 反応 a) で用いられるフルオロアルケン、その後の反応 b) のものと置き換えることができる；この場合、 $R_1 \sim R_4$ 基、および $R_5 \sim R_8$ 基のそれぞれの置換基で定義された意味は、互いに相互交換可能であり、ただし、中間化合物 (VII) の鎖上の $-OCF_2O-$ に関する各 2 つの基 $R_1 \sim R_4$ および $R_5 \sim R_8$ の各基の位置は、上記反応式に従い合成が起こり、2 つのオレフィンが互いに反応すると占める位置と同一である]

に従い、

式 $R_1R_2C = CR_3R_4$ を有するフッ素化オレフィンとのハイポフルオライト $CF_2(OF)_2$ の最初の反応で中間体のハイポフルオライト $F-CR_1R_2-CR_3R_4-OCF_2OF$ を得、

この化合物と式 $R_5R_6C = CR_7R_8$ の第二のフッ素化オレフィンとの続く反応で中間体 $F-CR_1R_2-CR_3R_4-OCF_2O-CR_5R_6-CR_7R_8-F$ を得、

それを続く脱ハロゲン化または脱ハロゲン化水素により、新しいペルフルオロビニルエーテルを得ることからなる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによる (ペル)フルオロビニルエーテルの製造法。

【請求項 13】 工程 a) において、反応物がほぼ単位モル比か、 $CF_2(OF)_2$ が過剰で存在し、反応器中の混合物の滞留時間が 100 分の 2, 3 秒 ~ 約 120 秒の範囲であり、反応温度が $-40 \sim -150$ であり、化合物 (VI) が分離されず、連続的な方法で工程 b) の反応に移される請求項 12 による方法。

【請求項 14】 工程 b) において純粋な状態または溶液中で $R_5R_6C = CR_7R_8$ オレフィンが、最初の反応で得られた生成物と反応して化合物 (VII) を形成し；

オレフィンが連続的に供給され、反応器中でその濃度が一定に維持され；

反応 b) の温度が $-50 \sim -130$ 、好ましくは $-20 \sim -100$ の範囲であり、オレフィンの濃度が 0.01 M に等しいかまたはそれ以上であり、好ましくは濃度は 3 M より高く、より好ましくは純粋な化合物を用いることができる請求項 12 または 13 による方法。

【請求項 15】 工程 c) において、化合物 (VII) が、工程 a) および b) において用いるオレフィンに依存し、未処理の反応材料から蒸留後に、脱塩素または脱塩化水素に付して式 (I) のビニルエーテルを得る請求項 12 または 14 による方法。

【請求項 16】 化合物 (VII) が、

式 $X_1X_2C(OF)_2$

[式中、 X_1 および X_2 は同一または異なって F、 CF_3 である]

のハイポフルオライトと、式 $R^A_1R^A_2C = CR^A_3R^A_4$ および $R^A_5R^A_6C = CR^A_7R^A_8$ のそれぞれ

[式中、 $R^A_1 \sim R^A_8$ は同一または異なって、F、H、Cl、Br、I、 $-CF_2OSO_2F$ 、 $-SO_2F$ 、 $-COF$ 、 $C_1 \sim C_5$ 直鎖状もしくは分岐鎖状のペルフルオロアルキルまたはオキシペルフルオロアルキル基である]

の 2 つのフルオロアルケンとの反応により得られうる請求項 12 ~ 15 のいずれか 1 つによる (ペル)フルオロビニルエーテルの製造法。