



(43) 国際公開日
2007 年 12 月 13 日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/142244 A1

- (51) 国際特許分類: *C08F 36/02* (2006.01) *C07C 17/278* (2006.01)
C07C 17/23 (2006.01) *C07C 21/19* (2006.01)
C07C 17/263 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061392

(22) 国際出願日: 2007 年 6 月 5 日 (05.06.2007)

(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2006-158667 2006 年 6 月 7 日 (07.06.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武部 洋子 (TAKEBE, Yoko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 金子 勇 (KANEKO, Isamu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 横小路 修 (YOKOKOJI, Osamu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

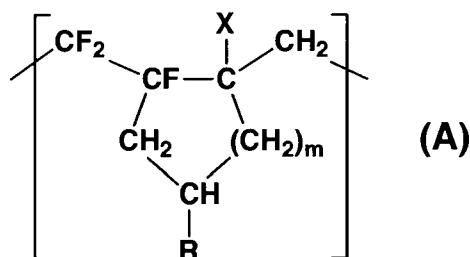
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL POLYFLUORODIENE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND NOVEL FLUORINE-CONTAINING POLYMER

(54) 発明の名称: 新規なポリフルオロジエン、その製造方法、および新規な含フッ素重合体



(57) Abstract: Disclosed are a novel polyfluorodiene, a production method thereof, and a novel fluorine-containing polymer. Specifically disclosed are a compound represented by the following formula: $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CHR}(\text{CH}_2)_m\text{CX}=\text{CH}_2$, a polymer having a repeating unit obtained by polymerization of the compound, and a polymer having a repeating unit represented by the formula (A) below. (In the formulae, R represents an alkyl group having 1-12 carbon atoms or a fluoroalkyl group having 1-12 carbon atoms; m represents 0, 1 or 2; and X represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-12 carbon atoms.)

[続葉有]

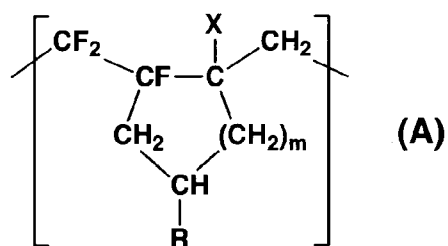


(57) 要約:

新規なポリフルオロジエン、その製造方法、および新規な含フッ素重合体を提供する。

式 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CHR}(\text{CH}_2)_m\text{CX}=\text{CH}_2$ で表される化合物、該化合物を重合させる該化合物の重合により形成された繰り返し単位を含む重合体、および、下式 (A) で表される繰り返し単位を含む重合体 (ただし、R は炭素数 1～12 のアルキル基または炭素数 1～12 のフルオロアルキル基を、m は 0、1 または 2 を、X は水素原子または炭素数 1～12 のアルキル基を、示す。)

。



明 細 書

新規なポリフルオロジエン、その製造方法、および新規な含フッ素重合体 技術分野

[0001] 本発明は、新規なポリフルオロジエン、その製造方法、および新規な含フッ素重合体に関する。

背景技術

[0002] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ および $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ からなる群から選ばれるポリフルオロ(1,6-ヘプタジエン)類は、環化重合して、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体を形成すると特許文献1および特許文献2に記載されている。前記重合体は、耐薬品性と熱特性に優れており、標準的な技術を用いることによりフィルム、コーティング剤、成形品に加工できると特許文献1および特許文献2に記載されている。

[0003] 特許文献1:特表平10-506666号公報

特許文献2:特表2000-511192号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

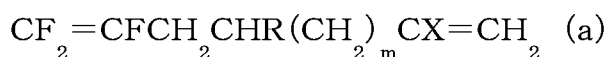
[0004] しかし、側鎖を除いた炭素原子(すなわち、主鎖部分の炭素原子。)のうち1位と2位の炭素原子にのみフッ素原子が結合している分岐状のポリフルオロジエンは知られていない。そして、該ポリフルオロジエンの重合体、およびその物性も知られていない。

本発明の目的は、側鎖を除いた炭素原子(主鎖部分の炭素原子)のうち1位と2位の炭素原子にのみフッ素原子が結合している分岐状のポリフルオロジエン、および該フルオロジエンを重合させることによる、耐薬品性、耐熱性、透明性、耐久耐光性、撥水撥油性、特に撥水性に優れた重合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、下記の要旨を有するものである。

[1] 下式(a)で表される化合物。



ただし、式中の記号は下記の意味を示す(以下同様。)

R: 炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のフルオロアルキル基。

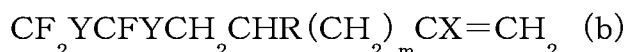
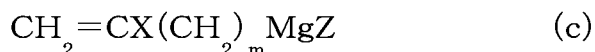
m: 0、1または2。

X: 水素原子または炭素数1～12のアルキル基。

[2] Rが、炭素数3～6のアルキル基または炭素数3～6のポリフルオロアルキル基である[1]に記載の化合物。

[3] Rが、式 $-\text{CH}_2\text{R}^{\text{F}}$ で表されるポリフルオロアルキル基(ただし、 R^{F} は炭素数2～5のペルフルオロアルキル基を示す。)である[1]または[2]に記載の化合物。

[4] 下式(f)で表される化合物と下式(e)で表される化合物を反応させて下式(d)で表される化合物を得て、つぎに該化合物と下式(c)で表される化合物を反応させて下式(b)で表される化合物を得て、つぎに該化合物と脱ハロゲン化剤を反応させる式(a)で表される化合物の製造方法。

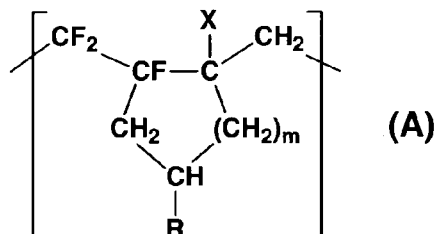


ただし、式中の記号は下記の意味を示す(以下同様。)

Y、Z: それぞれ独立に、塩素原子または臭素原子。

[5] 下式(A)で表される繰り返し単位を含む重合体。

[0006] [化1]



式(a)で表される化合物を重合させる、該化合物の繰り返し単位を含む重合体の製

造方法。

[6] Rが、炭素数3～6のアルキル基または炭素数3～6のポリフルオロアルキル基である[5]に記載の重合体。

[7] Rが、式 $-\text{CH}_2\text{R}^{\text{F}}$ で表されるポリフルオロアルキル基(ただし、 R^{F} は炭素数2～5のペルフルオロアルキル基を示す。)である[5]または[6]に記載の重合体。

[8] 重量平均分子量が、1000～1000000である上記[5]～[7]のいずれかに記載の重合体。

[9] 上記[5]、[6]、[7]または[8]に記載の重合体を用いた精密加工部材。

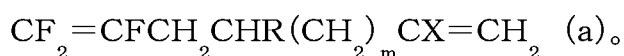
発明の効果

[0007] 本発明によれば、従来知られていなかった、側鎖を除いた炭素原子(主鎖部分の炭素原子)のうち1位と2位の炭素原子にのみフッ素原子が結合している分岐状のポリフルオロジェンが提供される。本発明のフルオロジェンを重合させることにより、耐薬品性、耐熱性、透明性、耐久耐光性、撥水撥油性、特に撥水性に優れた重合体を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本明細書において、式(a)で表される化合物を化合物(a)と、式(A)で表される繰り返し単位を単位(A)と、記す。他の式で表される化合物と、他の式で表される繰り返し単位も同様に記す。また、基中の記号は特に記載しない限り前記と同義である。

本発明は、下記化合物(a)を提供する。



Rは、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のポリフルオロアルキル基が好ましく、化合物(a)の重合体の物性(撥水撥油性等。)の観点から、炭素数3～6のアルキル基または炭素数3～6のポリフルオロアルキル基がより好ましく、炭素数3～6のポリフルオロアルキル基が特に好ましい。Rの炭素数が3以上である場合、Rは直鎖状の基であってもよく分岐状の基であってもよい。Rは、環構造を有する基であってもよい。

Rが、炭素数1～6のポリフルオロアルキル基である場合、合成容易の観点から、Rは、式 $-\text{CH}_2\text{R}^{\text{F}}$ で表される基であるのが好ましい。ただし、 R^{F} は炭素数2～5のペル

フルオロアルキル基を示す。

[0009] Rが炭素数1～12のアルキル基である場合のRの具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

Rが炭素数1～12のポリフルオロアルキル基である場合のRの具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 等が挙げられる。

[0010] またRが炭素数1～12のポリフルオロアルキル基である場合、Rのフッ素含有量は40～76質量%が好ましく、45～70質量%が特に好ましい。

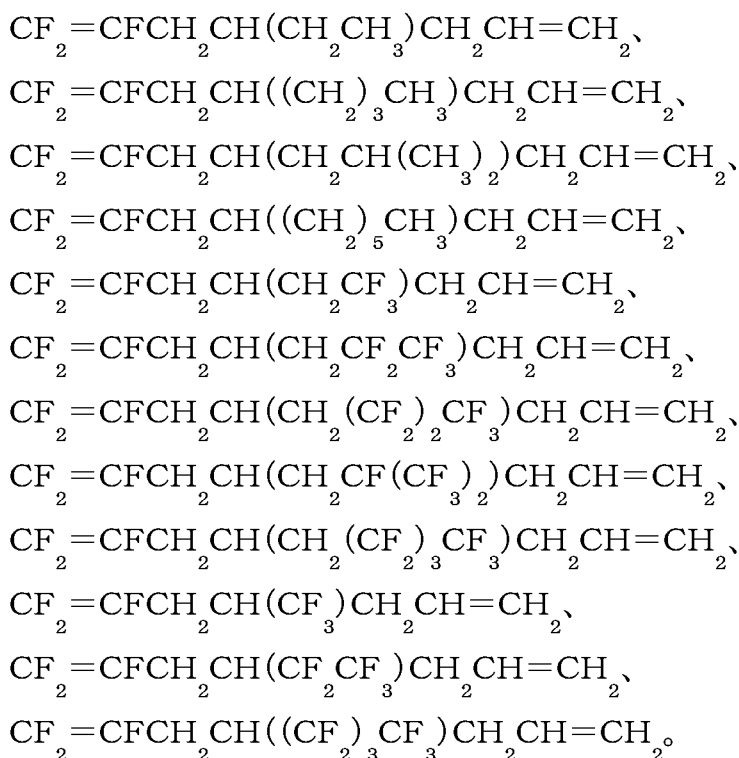
mは、1が好ましい。

Xは、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

化合物(a)は、下記化合物(a1)が好ましい(ただし、 R^1 は炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のポリフルオロアルキル基を示す。)。

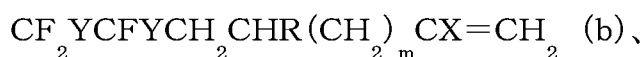
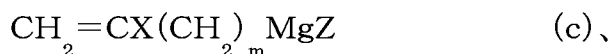


化合物(a)の具体例としては下記化合物が挙げられる。



[0011] 化合物(a)は、下記化合物(f)と下記化合物(e)を反応させて下記化合物(d)を得

て、つぎに化合物(d)と下記化合物(c)を反応させて下記化合物(b)を得て、つぎに化合物(b)と脱ハロゲン化剤を反応させることにより製造できる。



YおよびZは、塩素原子が好ましい。

化合物(f)と化合物(e)とを反応させて化合物(d)を得る工程における反応条件は、特に限定されない。前記工程における温度は40℃～100℃が好ましい。前記工程における圧力は加圧、減圧、大気圧のいずれで行ってもよい。前記工程は、溶媒の存在下に行ってもよく、溶媒の不存在下に行ってもよい。

[0012] 前記工程においては、化合物(f)に対して、化合物(e)を0.95～1.20倍モル用いるのが好ましい。

前記工程は、ラジカル発生剤の存在下に行うのが好ましい。ラジカル発生剤の具体例としては、アゾ系化合物、有機過酸化物、無機過酸化物等が挙げられ、さらに具体的には、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、ペルフルオロブチルパーオキシド、ペルフルオロベンゾイルパーオキシド、アゾイソビスブチロニトリルが挙げられる。

[0013] 化合物(f)の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ が挙げられる。

化合物(e)の具体例としては、 $\text{CF}_2\text{ClCFClI}$ が挙げられる。

化合物(d)の具体例としては、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2$

$\text{CHI}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHI}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHI}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ が挙げられる。

- [0014] 化合物(d)と化合物(c)とを反応させて化合物(b)を得る工程における反応条件は、特に限定されない。前記工程における温度は -100°C ～ $+25^\circ\text{C}$ が好ましい。前記工程における圧力は加圧、減圧、大気圧のいずれで行ってもよい。前記工程は、溶媒の存在下に行ってもよく溶媒の不存在下に行ってもよく、溶媒の存在下に行うのが好ましい。溶媒は、非プロトン性極性溶媒が好ましい。また、前記工程は、ラジカル発生剤の存在下に行うのが好ましい。

前記工程においては、化合物(d)に対して、化合物(c)を1.0～2.0倍モル用いるのが好ましい。

- [0015] 化合物(c)の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ が挙げられる。

化合物(b)の具体例としては、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

- [0016] 化合物(b)と脱ハロゲン化剤とを反応させて化合物(a)を得る工程における反応条件は、特に限定されない。脱ハロゲン化剤とは、化合物(b)中の2個のYを脱離せしめる反応剤であり、2個のYが塩素原子である場合の脱ハロゲン化剤は脱塩素化剤である。脱ハロゲン化剤としては、亜鉛、ナトリウム、マグネシウム、スズ、銅、または鉄が好ましく、低温反応が可能な亜鉛が特に好ましい。

[0017] 前記工程における温度は30℃～100℃が好ましい。前記工程における圧力は加圧、減圧、大気圧のいずれで行ってもよい。前記工程は、溶媒の存在下に行ってもよく溶媒の不存在下に行ってもよく、溶媒の存在下に行うのが好ましい。溶媒は、極性溶媒が好ましい。極性溶媒の具体例としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、1, 4-ジオキサン、ジグライム、メタノール等の有機極性溶媒、水が挙げられる。

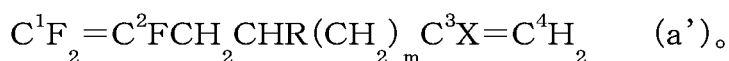
前記工程においては、化合物(b)に対して、脱ハロゲン化剤を1～20倍モルを用いるのが好ましく、2～8倍モルを用いるのが特に好ましい。

[0018] 本発明の化合物(a)は、文献未知の、側鎖を除いた炭素原子(すなわち、主鎖部分の炭素原子。)のうち1位と2位の炭素原子にのみフッ素原子が結合している分岐状のポリフルオロジエンである。化合物(a)を重合させることにより重合体を製造できる。

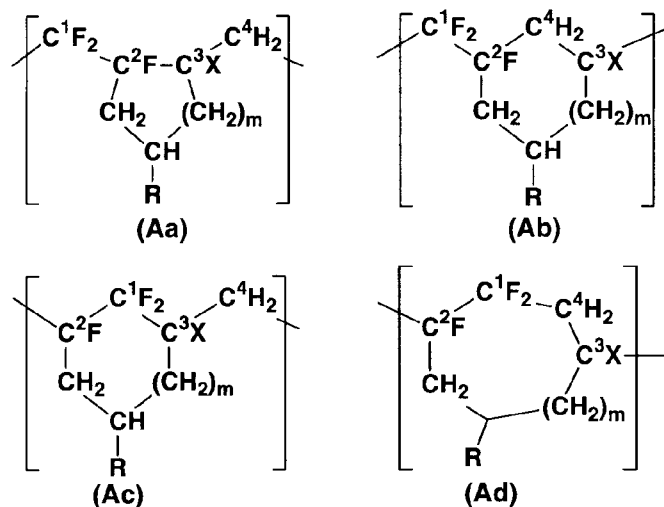
本発明は、化合物(a)を重合させる、化合物(a)の繰り返し単位を含む重合体の製造方法を提供する。

[0019] 化合物(a)の重合は、化合物(a)の炭素-炭素2重結合を形成している4個の炭素原子の内の隣接していない2個が結合して環を形成するとともに、隣接した他方の炭素原子に結合手が形成されて、他のモノマー分子との連結が生じることにより進行する。

[0020] 下式(a')に示すように化合物(a)中の炭素-炭素2重結合を形成している4個の炭素原子をこの順にC¹、C²、C³、C⁴と名付けると、C²とC³の結合により環が形成されるとともにC¹とC⁴に結合手が生じて下記単位(Aa)が生成する。同様に、C²とC⁴の結合により環が形成されて下記単位(Ab)が生成し、C¹とC³の結合により環が形成されて下記単位(Ac)が生成し、C¹とC⁴の結合により環が形成されて下記単位(Ad)が生成する。



[0021] [化2]



[0022] 化合物(a)の繰り返し単位は、単位(Aa)、単位(Ab)、単位(Ac)および単位(Ad)からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位からなると考えられる。化合物(a)の繰り返し単位がどの繰り返し単位からなるかは、化合物(a)のRおよびXの種類、重合条件等により変化し得ると考えられる。通常、単位(Aa)が最も安定であり、ついで単位(Ab)と単位(Ac)が安定であり、単位(Ad)は不安定である。そのため、化合物(a)の繰り返し単位に単位(Ad)が含まれることはほとんどなく、化合物(a)の繰り返し単位に単位(Ab)と単位(Ac)が含まれることも少ないと考えられる。したがって、化合物(a)の繰り返し単位は、通常は単位(Aa)からなると考えられる。

[0023] 化合物(a)の重合は、ラジカル開始剤の存在下に行うのが好ましい。ラジカル開始剤としてはアゾ系化合物、有機過酸化物、無機過酸化物等が挙げられる。具体的にはアゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ペルフルオロベンゾイルペルオキシド、ペルフルオロベンゾイルペルオキシド、ペルフルオロナノイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、 $K_2S_2O_8$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等が挙げられる。

[0024] 化合物(a)の重合方法は、特に限定されず、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法のいずれの方法も用いられる。重合における温度と圧力も、特に

限定されない。重合温度は、0℃～200℃が好ましく、30℃～100℃が特に好ましい。重合圧力は、減圧下、加圧下、大気圧のいずれであってもよい。

化合物(a)の重合は、化合物(a)のみを重合させてもよく、化合物(a)と、化合物(a)と共重合しうる他の重合性化合物(以下、単に他の化合物ともいう。)とを共重合させてもよい。化合物(a)の重合においては、1種の化合物(a)を用いてもよく、2種以上の化合物(a)を用いてもよい。

[0025] 他の重合性化合物は、特に限定されず、(メタ)アクリル酸エステル、非フッ素系オレフィン、非環式フルオロモノエン、環式フルオロモノエンまたはフルオロジエンが好ましい。ただし、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの総称である。

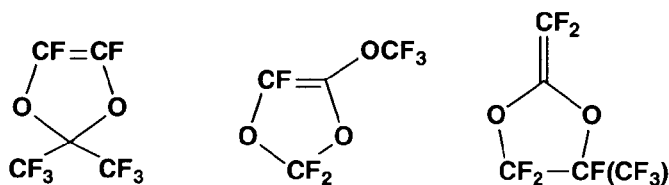
[0026] (メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、ブチル(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸グリンジル、(メタ)アクリル酸ベンジルが挙げられる。

[0027] 非フッ素系オレフィンとしては、(メタ)アクリル酸エステルを除く、フッ素原子を含まないオレフィンが挙げられ、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アミド、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、プロピレン、クロロプレン、ブチレン、アルキルビニルエーテル(メチルビニルエーテル等。)、アルキルビニルエステル(酢酸ビニル等。)等が挙げられる。

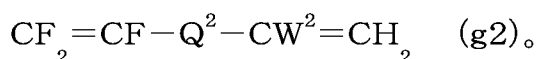
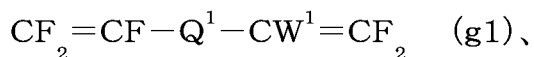
[0028] 非環式フルオロモノエンの具体例としては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ポリフルオロビニルエーテル(ペルフルオロプロピルビニルエーテル等。)が挙げられる。

環式フルオロモノエンの具体例としては、下記化合物のいずれかが挙げられる。

[0029] [化3]



[0030] フルオロジエンは、下記化合物 (g1) または (g2) が好ましい。



ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

Q^1 : ペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロ(オキシアルキレン)基であって、炭素数1~4の基。

W^1 : 水素原子またはフッ素原子。

Q^2 : ヒドロキシ基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、またはアルコキシカルボニル基を有する、炭素数3~20のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基。

W^2 : 水素原子または炭素数1~12のアルキル基。

Q^2 は、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCOC}(\text{CH}_3))\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OCOC}(\text{CH}_3))\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{H}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OCOC}(\text{CH}_3)))\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2-$ が好ましい。

W^2 は、水素原子が好ましい。

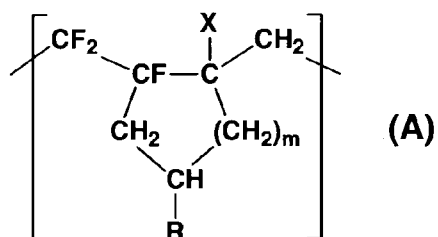
[0031] 化合物 (g1) の具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ が挙げられる。

化合物 (g2) の具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCOC}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OCOC}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{H}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{OCOC}(\text{CH}_3)))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ または $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましい。

$$\begin{array}{l} \text{OC}(\text{CH}_3)_3 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CF}_2=\text{CFCH}_2 \text{CH}(\text{CH}_2 \text{C}(\text{CF}_3)_2 \text{OCOC}(\text{CH}_3)_3) \\ \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CF}_2=\text{CFCH}_2 \text{CH}(\text{COOCH}_3) \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2 \text{ が挙げられる。} \end{array}$$

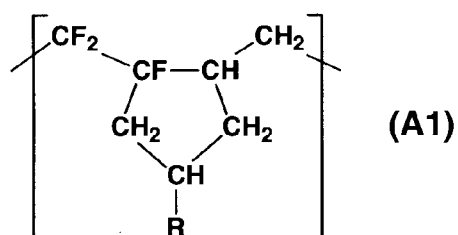
本発明は、下記単位(A)を含む重合体を提供する。

[0032] [化4]



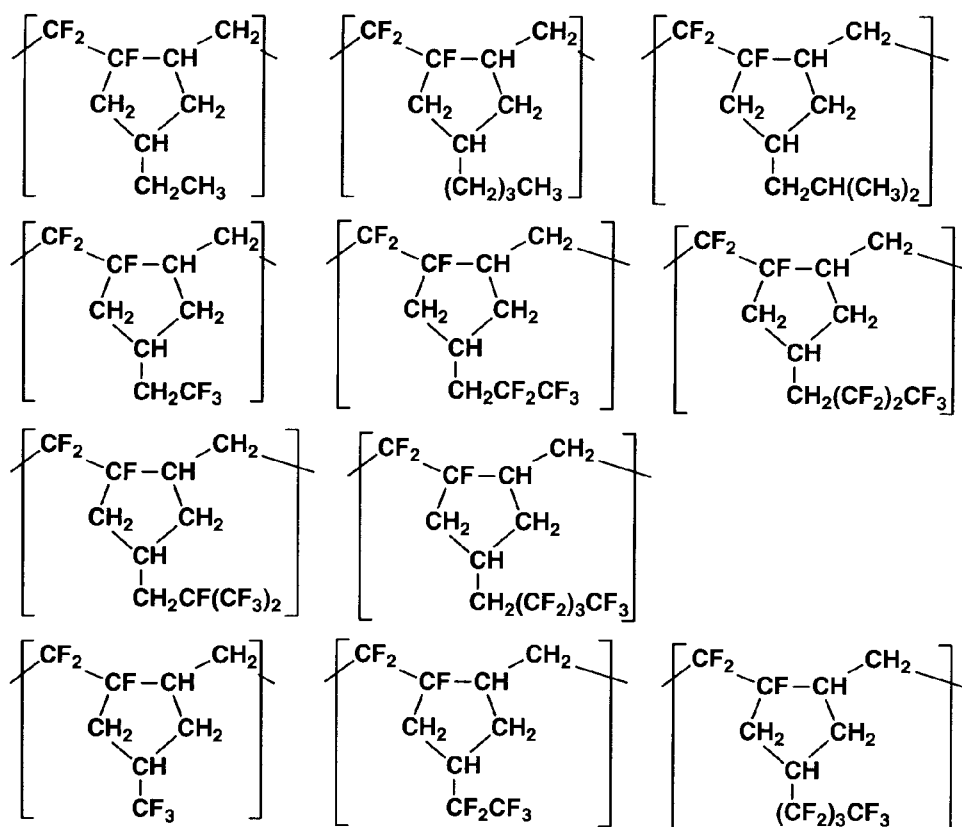
単位(A)は、下記単位(A1)が好ましい。

[0033] [化5]



単位(A)の具体例としては、下式で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0034] [化6]



[0035] 本発明の重合体は、単位(A)のみからなる重合体であってもよく、単位(A)と他の化合物の重合により形成された繰り返し単位(以下、他の単位ともいう。)とからなる共重合体であってもよい。

共重合体である場合、本発明の重合体は、全繰り返し単位に対して単位(A)を0.1～99.9モル%含むのが好ましく、全繰り返し単位に対して他の単位を0.1～99.9モル%含むのが好ましい。また、単位(A)は、1種の単位(A)のみからなってもよく2種以上の単位(A)からなってもよい。また、共重合体における単位(A)と他の単位の並び方は、ランダム状であってもよく、ブロック状であってもよい。

[0036] 他の繰り返し単位は、(メタ)アクリル酸エステル、非フッ素系オレフィン、非環式フルオロモノエン、環式フルオロモノエンまたはフルオロジエンの重合により形成された繰り返し単位が好ましい。

本発明の重合体の重量平均分子量は、特に限定されず、1000～1000000が好ましい。

[0037] 本発明の重合体は、耐薬品性、耐熱性、透明性、耐久耐光性、撥水撥油性、特に

動的撥水性に優れた重合体である。本発明の重合体は、光ファイバー材料、光導波路材料、ペリクル材料、レンズ材料、封止材料(LED用等。)、層間絶縁膜材料(半導体素子用、液晶表示体用、多層配線板用等。)、ディスプレイ用反射防止膜材料、オイルシール剤(通気性布帛用、モーター流体軸受装置における軸受部分用等。)として有用である。

[0038] 本発明の重合体は、通常は、有機溶媒に溶解させて重合体溶液組成物として用いられる。たとえば、前記重合体溶液組成物を基材表面に塗布した後に乾燥することにより、基材表面に本発明の重合体の膜を形成できる。塗布の方法としては、ロールコート法、キャスト法、ディップ法、スピンコート法、水上コート法、ダイコート法、ラングミュア・プロジェクト法等が挙げられる。

重合体溶液組成物中に含まれる重合体の量は、用途に応じて適宜調整され、通常は、有機溶媒に対して0.01～20質量%である。

[0039] 有機溶媒は、フッ素系有機溶媒であってもよく非フッ素系溶媒であってもよく、本発明の重合体は非フッ素系溶媒に対しても高い溶解性を有する観点から、フッ素系有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、1種の有機溶媒を用いてもよく、2種以上の有機溶媒を用いてもよい。

[0040] 非フッ素系溶媒の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類;アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン等のケトン類;プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸2-エトキシエチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素;プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテル等のグリコール系エーテル類;N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。

- [0041] フッ素系有機溶媒の具体例としては、ペルフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン等のポリフルオロ芳香族化合物;ペルフルオロ(トリブチルアミン)、ペルフルオロ(トリプロピルアミン)等のポリフルオロアルキルアミン;2H, 3H-ペルフルオロペンタン、1H-ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロデカリン、ペルフルオロシクロヘキサン等のポリフルオロアルカン;メチル(ペルフルオロイソプロピル)エーテル、メチル(ペルフルオロブチル)エーテル、メチル(ペルフルオロヘキシルメチル)エーテル、メチル(ペルフルオロオクチル)エーテル、エチル(ペルフルオロブチル)エーテル、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)等のポリフルオロエーテルが挙げられる。

実施例

- [0042] 本発明を、実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

実施例においては、数平均分子量をMnと、重量平均分子量をMwと、ベンゾイルパーオキシドをBPOと、アゾビスイソブチロニトリルをAIBNと、テトラヒドロフランをTHFと、ジクロロペンタフルオロプロパンをR225と、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートをIPPという。圧力は特に記載しない限り絶対圧を示す。

重合体のMnとMwとは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(内部標準:ポリスチレン、展開溶媒:THF)を用いて測定した。

- [0043] [例1] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の製造例

反応器(内容積300mL、ガラス製)に、 $\text{CF}_2\text{ClCFClH}$ (192g)とBPO (5.8g)を入れ、反応器内温70℃にて $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$ (55g)をゆっくり滴下し、滴下終了後、3時間、反応器内を撹拌した。反応器内溶液を減圧蒸留して、80~85℃/10hPa(絶対圧)の留分として $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$ (188g)を得た。

反応器(内容積2L、ガラス製)に、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$ (188g)とTHF (490g)を入れ、反応器内温-70℃にて $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ を2mol/L含むTHF溶液(345g)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応器内温0℃にて、

そのまま1時間、反応器内を撹拌した。

- [0044] 反応器に、飽和塩化アンモニウム水溶液(1L)を入れた後に、反応器内溶液を分液して有機層の溶液を回収した。該溶液を濃縮した後に減圧蒸留して、55℃/10hPaの留分として $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (96g)を得た。

反応器(内容積500mL、ガラス製)に、亜鉛(32g)とN-メチル-2-ピロリジノン(244g)を入れ、反応器内温75℃にて $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (96g)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応器内温75℃にて6時間、反応器内を撹拌した。反応器内溶液を減圧蒸留して、62～63℃/15hPaの留分として $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (34g) (以下、化合物(a-1)という。)を得た。

- [0045] 化合物(a-1)のNMRスペクトルを以下に示す。

^1H -NMR(399.8MHz、溶媒:重アセトン、基準:テトラメチルシラン) δ (ppm): 0.90(m, 3H), 1.33(m, 7H), 2.20(m, 4H), 5.05(m, 2H), 5.80(m, 1H)。

^{19}F -NMR(376.2MHz、溶媒:重アセトン、基準: CFCl_3) δ (ppm): -106.4(m, 1F), -124.9(m, 1F), -171.6(m, 1F)。

- [0046] [例2] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の製造例

反応器(内容積500mL、ガラス製)に、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$ (158g)とAIBN(4.77g)を入れ、反応器内温65℃にて $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ (430g)をゆっくり滴下し、滴下終了後、そのまま4時間、反応器内を撹拌した。

反応器内溶液を回収し、亜鉛(105g)とメタノール(446g)を入れた反応器(内容積1L、ガラス製)に、回収した前記反応器内溶液を25℃にてゆっくり滴下した。滴下終了後、反応器内温25℃にて13時間、反応器内を撹拌した。反応器内溶液を減圧蒸留して、50～55℃/大気圧の留分として $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (199g)を得た。

反応器(内容積500mL、ガラス製)に、 $\text{CF}_2\text{ClCFClH}$ (312g)とAIBN(3.0g)を入れ、反応器内温70℃にて $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (199g)をゆっくり滴下し、滴下終了後、そのまま6時間、反応器内を撹拌した。反応器内溶液を減圧蒸留して、77～80℃/11hPa(絶対圧)の留分として $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CHI}(\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ (430g)を得た。

[0047] 反応器(内容積2L、ガラス製)に、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ (430g)とTHF(935g)を入れ、反応器内温 -70°C にて $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ を 2mol/L 含むTHF溶液(482g)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応器内温 25°C にて12時間、反応器内を撹拌した。

反応器内溶液を濾過して得られた濾液を濃縮した濃縮液を、 1mol/L の塩酸水溶液と飽和食塩水で洗浄して分液してから、減圧蒸留して、 $45\sim 48^\circ\text{C}/3\text{hPa}$ の留分として $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (175g)を得た。

[0048] 反応器(内容積500mL、ガラス製)に、亜鉛(55g)とN-メチル-2-ピロリジノン(310g)を入れ、反応器内温 75°C にて $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CFClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (175g)を1時間かけて滴下し、滴下終了後、反応器内温 75°C にて17時間、反応器内を撹拌した。反応器内溶液を濃縮して得られた濃縮液を 1mol/L の塩酸水溶液と飽和食塩水で洗浄して分液してから、減圧蒸留して、 $42\sim 45^\circ\text{C}/20\text{hPa}$ の留分として $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (92g) (以下、化合物(a-2)という。)を得た。

[0049] 化合物(a-2)のNMRスペクトルを以下に示す。

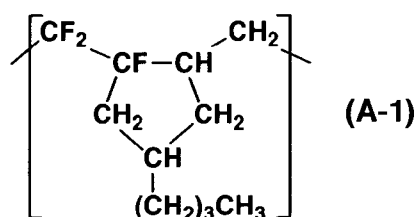
^1H -NMR(399.8MHz、溶媒:重アセトン、基準:テトラメチルシラン) δ (ppm): 2.42(m, 7H), 5.14(m, 2H), 5.80(m, 1H)。

^{19}F -NMR(376.2MHz、溶媒:重アセトン、基準: CFCl_3) δ (ppm): -185.1 (m, 1F), -172.3 (m, 1F), -123.7 (m, 1F), -104.9 (m, 1F), -76.5 (m, 6F)。

[0050] [例3]化合物(a-1)の重合例

耐圧反応器(内容積30mL、ガラス製)に、化合物(a-1) (2.5g)と酢酸エチル(9.7g)を入れ、重合開始剤としてIPPを50質量%含むR225溶液(0.63g)を入れた。耐圧反応器内を減圧脱気した後、反応器内温 40°C にて18時間、重合反応を行った。つぎに、反応器内溶液をメタノール中に滴下して生成した固形分を回収し、該固形分を 70°C にて24時間真空乾燥して、 25°C にて白色粉末状の重合体(1.72g) (以下、重合体(A-1)という。)を得た。重合体(A-1)は、下式(A-1)で表される繰り返し単位からなる重合体であった。

[0051] [化7]

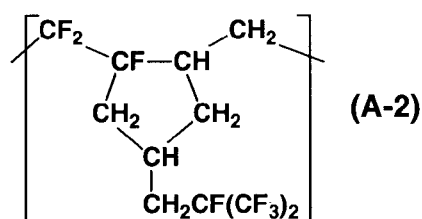


重合体(A-1)のMnは5400であり、Mwは10300であった。また、重合体(A-1)の水に対する接触角は95°であり、転落角は11°であり、後退接触角は84°であった。

[0052] [例4]化合物(a-2)の重合例(その1)

耐圧反応器(内容積30mL、ガラス製)に、化合物(a-2)(2.5g)と酢酸エチル(4.5g)を入れ、重合開始剤としてIPPを50質量%含むR225溶液(0.21g)を入れた。耐圧反応器内を減圧脱気した後、反応器内温40℃にて18時間重合反応を行った。つぎに、反応器内溶液をメタノール中に滴下して生成した固形分を回収し、該固形分を90℃にて24時間、真空乾燥して、25℃にて白色粉末状の重合体(2.17g)(以下、重合体(A-2)という。)を得た。重合体(A-2)は、下式(A-2)で表される繰り返し単位(以下、単位(A-2)ともいう。)からなる重合体であった。

[0053] [化8]



[0054] 重合体(A-2)のMnは7300であり、Mwは15900であった。示差走査熱分析法を用いて測定した重合体(A-2)のガラス転移温度は、82℃であった。また、重合体(A-2)の水に対する接触角は107°であり、転落角は4°であり、後退接触角は109°であった。

重合体(A-2)は、アセトン、THF、酢酸エチル、R225およびキシレンヘキサフルオライドにそれぞれ可溶であった。

[0055] [例5]化合物(a-2)の重合例(その2)

耐圧反応器(内容積30mL、ガラス製)に、化合物(a-2)(2.5g)、酢酸エチル(4.8g)およびイソプロパノール(0.9g)を入れ、重合開始剤としてIPPを50質量%含むR225溶液(0.25g)を耐圧反応器に入れた。耐圧反応器内を減圧脱気した後、反応器内温40℃にて18時間重合反応を行った。つぎに、反応器内溶液をメタノール中に滴下して生成した固形分を回収し、該固形分を90℃にて24時間、真空乾燥して、25℃にて白色粉末状の重合体(0.77g)(以下、重合体(A-3)という。)を得た。重合体(A-3)は、単位(A-2)からなる重合体であった。

[0056] 重合体(A-3)のMnは4800であり、Mwは6100であった。示差走査熱分析法を用いて測定した重合体(A-3)のガラス転移温度は、74℃であった。重合体(A-3)は、アセトン、THF、酢酸エチル、R225およびキシレンヘキサフルオライドにそれぞれ可溶であった。

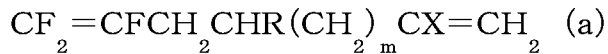
産業上の利用可能性

[0057] 本発明によれば、耐薬品性、耐熱性、透明性、耐久耐光性、撥水撥油性、特に撥水性に優れた重合体が提供される。本発明の重合体は、光ファイバー材料、光導波路材料、ペリクル材料、レンズ材料、封止材料(LED用等。)、層間絶縁膜材料(半導体素子用、液晶表示体用、多層配線板用等。)、ディスプレイ用反射防止膜材料、オイルシール剤として有用である。

なお、2006年6月7日出願された日本特許出願2006-158667号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 下式(a)で表される化合物。



ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

R:炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のフルオロアルキル基。

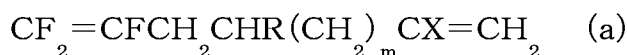
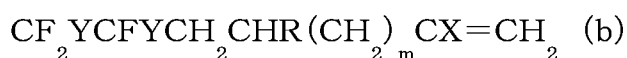
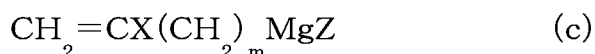
m:0、1または2。

X:水素原子または炭素数1～12のアルキル基。

- [2] Rが、炭素数3～6のアルキル基または炭素数3～6のポリフルオロアルキル基である請求項1に記載の化合物。

- [3] Rが、式 $-\text{CH}_2\text{R}^{\text{F}}$ で表されるポリフルオロアルキル基(ただし、 R^{F} は炭素数2～5のペルフルオロアルキル基を示す。)である請求項1または2に記載の化合物。

- [4] 下式(f)で表される化合物と下式(e)で表される化合物を反応させて下式(d)で表される化合物を得て、つぎに該化合物と下式(c)で表される化合物を反応させて下式(b)で表される化合物を得て、つぎに該化合物と脱ハロゲン化剤を反応させる下式(a)で表される化合物の製造方法。



ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

R:炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のフルオロアルキル基。

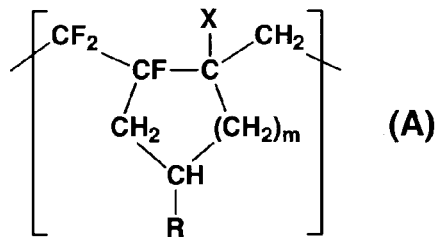
Y、Z:それぞれ独立に、塩素原子または臭素原子。

m:0、1または2。

X:水素原子または炭素数1～12のアルキル基。

- [5] 下式(A)で表される繰り返し単位を含む重合体。

[化1]



ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

R:炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のフルオロアルキル基。

m:0、1または2。

X:水素原子または炭素数1～12のアルキル基。

- [6] Rが、炭素数3～6のアルキル基または炭素数3～6のポリフルオロアルキル基である請求項5に記載の重合体。
- [7] Rが、式 $-\text{CH}_2\text{R}^{\text{F}}$ で表されるポリフルオロアルキル基(ただし、 R^{F} は炭素数2～5のペルフルオロアルキル基を示す。)である請求項5または6に記載の重合体。
- [8] 重量平均分子量が、1000～1000000である請求項5～7のいずれかに記載の重合体。
- [9] 請求項5、6、7または8に記載の重合体を用いた精密加工部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F36/02(2006.01)i, C07C17/23(2006.01)i, C07C17/263(2006.01)i,
C07C17/278(2006.01)i, C07C21/19(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C07C17/23, C07C17/263, C07C17/278,
C07C21/19

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/012372 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 February, 2005 (10.02.05), Claims; Par. Nos. [0037], [0053] to [0058], [0073] to [0075] & JP 2005-060664 A & EP 1655313 A1 & US 2006/122348 A1 & KR 2006070492 A & CN 1826358 A	1-9
A	WO 2005/042453 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 May, 2005 (12.05.05), Claims; Par. Nos. [0001], [0011] to [0015], [0024], [0034], [0043] to [0052] & EP 1679297 A1 & US 2006/188816 A1 & CN 1871196 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2007 (21.08.07)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2007 (04.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061392

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-176032 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; Par. Nos. [0004], [0017], [0034] to [0036], [0042], [0043] & EP 710691 A1 & JP 08-176306 A & JP 08-176307 A & US 5663399 A & US 5728903 A & US 5914422 A	1-9
A	JP 2000-511192 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 29 August, 2000 (29.08.00), Claims; examples 1 to 9 & WO 97/045464 A1 & US 2001/000182 A1	1-9
A	JP 10-506666 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims; examples 1 to 10 & WO 96/010047 A1 & EP 783533 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F36/02(2006.01)i, C07C17/23(2006.01)i, C07C17/263(2006.01)i, C07C17/278(2006.01)i, C07C21/19(2006.01)i			
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（I P C）） Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C07C17/23, C07C17/263, C07C17/278, C07C21/19			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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(STN), 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 請求の範囲の番号	
A	WO 2005/012372 A1 (旭硝子株式会社) 2005.02.10, 請求の範囲、【0037】、【0053】-【0058】、【0073】-【0075】 & JP 2005-060664 A & EP 1655313 A1 & US 2006/122348 A1 & KR 2006070492 A & CN 1826358 A	1-9	
A	WO 2005/042453 A1 (旭硝子株式会社) 2005.05.12, 請求の範囲、【0001】、【0011】-【0015】、【0024】、【0034】、【0043】-【0052】 & EP 1679297 A1 & US 2006/188816 A1 & CN 1871196 A	1-9	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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矛盾するものではなく、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 21.08.2007		国際調査報告の発送日 04.09.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 大熊 幸治	4 J 3 6 3 9 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 08-176032 A (旭硝子株式会社) 1996. 07. 09, 【特許請求の範囲】、 【0004】、【0017】、【0034】－【0036】、【0042】、 【0043】 & EP 710691 A1 & JP 08-176306 A & JP 08-176307 A & US 5663399 A & US 5728903 A & US 5914422 A	1-9
A	JP 2000-511192 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー) 2000. 08. 29, 【特許請求の範囲】、実施例 1－9 & WO 97/045464 A1 & US 2001/000182 A1	1-9
A	JP 10-506666 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・ カンパニー) 1998. 06. 30, 【特許請求の範囲】、実施例 1－10 & WO 96/010047 A1 & EP 783533 A1	1-9