

【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2区分

【発行日】平成27年2月5日(2015.2.5)

【公表番号】特表2014-507387(P2014-507387A)

【公表日】平成26年3月27日(2014.3.27)

【年通号数】公開・登録公報2014-016

【出願番号】特願2013-544679(P2013-544679)

【国際特許分類】

C 07 C 313/04 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C	313/04	
C 07 B	61/00	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成26年12月12日(2014.12.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0138】

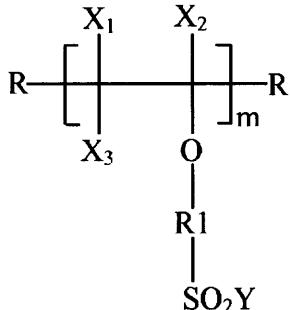
本明細書中に引用される特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示内容を、恰もそれが個々に援用されたのと同様にしてそれらの全容を援用するものである。本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更や改変は、当業者には明らかとなるであろう。本発明は、本明細書に記載した例示的な実施形態及び実施例によって過度に限定されるものではなく、かかる実施例及び実施形態は、一例として表されているだけであり、本発明の範囲は、以下のように本明細書に記載した請求項、及び本プロセスによって製造される多層物品によってのみ限定されることを意図するものと理解されるべきである。本発明の実施態様の一部を以下の項目[1] - [18]に記載する。

[1]

(a) 高度フッ素化ビニルスルホニルハライドを準備する工程と、

(b) 前記高度フッ素化ビニルスルホニルハライドを開始剤を用いてオリゴマー形成し、式(I)：

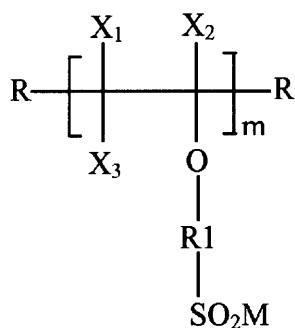
【化1】



の高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドをもたらす工程と、

(c) 前記高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドを還元して、式(IV)：

【化2】



の高度フッ素化スルフィナートオリゴマーにする工程と、を含み、

式中、 X_1 、 X_2 、及び X_3 は、F、Cl、及びCF₃から独立して選択され、Rは、H、I、Br、直鎖又は分岐鎖アルキル、及びヘテロ原子を任意に含む直鎖又は分岐鎖フルオロアルキル基から独立して選択され、R1は、直鎖又は分岐鎖ペルフルオロ化連結基であり、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、かつ任意にヘテロ原子を含み、Yはハライドであり、Mはカチオンであり、mは少なくとも2である、オリゴマーの調製方法。

[2]

工程(c)の前記高度フッ素化スルフィナートオリゴマーを酸性化し、そこから高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーを抽出する工程(d)を更に含む、項目1に記載の方法。

[3]

工程(d)の前記高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーを変換し、その塩を形成する工程(e)を更に含む、項目2に記載の方法。

[4]

有機又は無機塩基を用いて、前記高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーをその塩に変換する、項目3に記載の方法。

[5]

水酸化アンモニウムを用いて、前記高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーをその塩に変換する、項目3に記載の方法。

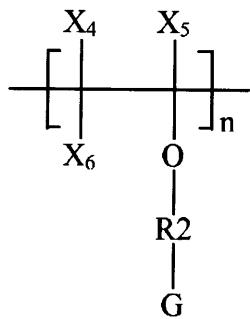
[6]

水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを用いて、前記高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーをその塩に変換する、項目3に記載の方法。

[7]

工程(b)が、式(I)の前記高度フッ素化スルホニルハライドを高度フッ素化ビニルエーテルとコオリゴマー形成し、式(II)：

【化 3】



の構造をもたらす工程を更に含み、

式中、 X_4 、 X_5 、又は X_6 は、H、F、C1、及びCF₃から独立して選択され、R₂は、直鎖又は分岐鎖フッ素化連結基であり、飽和又は不飽和及び置換又は非置換であつてよく、任意にカテナリーヘテロ原子を含み、Gは、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、官能基、及びこれらの組み合わせから選択され、nは少なくとも1であり、かつ式(I1)の前記高度フッ素化ビニルエーテルが、式(I)の前記高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドと異なるように、 X_4 、 X_5 、 X_6 、G及びR₂が選択される、項目1に記載の方法。

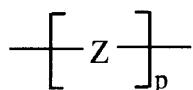
[8]

G が官能基であるとき、該官能基が、カルボン酸及びその誘導体、ニトリル、スルホニアリハライド、スルホネート、イミダート、アミジン、アルコール、メルカプタン、ヨウ素、臭素、並びにこれらの組み合わせから選択される、項目 7 に記載の方法。

[9]

工程(b)が、前記高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドをエチレン性不飽和モノマーとコオリゴマー形成し、式(I I I)：

〔化 4〕



の構造をもたらす工程を更に含み、

式中、 Z は、エチレン、プロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、官能基を含むフッ素化ビニルエーテル、ペルフルオロ-1,3-ジオキソール、及びこれらの組み合わせから選択されるモノマー由来であり、更に p は少なくとも 1 である、項目 1 に記載の方法。

[1 0]

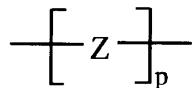
前記エチレン性不飽和モノマーが、 $\text{CH}_2 = \text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFI}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{C}$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{C}$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{C}$

C F₂ C F₂ C H₂ I、 C F₂ = C F C F₂ O C H₂ C H₂ I、 C F₂ = C F O (C F₂)₃ O C F₂ C F₂ I、 C H₂ = C H B r、 C F₂ = C H B r、 C F₂ = C F B r、 C H₂ = C H C H₂ B r、 C F₂ = C F C F₂ B r、 C H₂ = C H C F₂ C F₂ B r、 C F₂ = C F O C F₂ C F₂ B r、 C F₂ = C F C l、 C F₂ = C F C F₂ C l、 及びこれらの組み合わせから選択される、項目9に記載の方法。

[1 1]

工程(b)が、前記高度フッ素化スルホニルハライドをエチレン性不飽和モノマーとコオリゴマー形成し、式(I II I)：

【化5】



の構造をもたらす工程を更に含み、

式中、Zは、エチレン、プロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、官能基を含むフッ素化ビニルエーテル、ペルフルオロ-1,3-ジオキソール、及びこれらの組み合わせから選択されるモノマー由来であり、更にpは少なくとも1である、項目7に記載の方法。

[1 2]

R1及びR2が、- (C F₂)_a -、- O (C F₂)_a -、- (C F₂)_a - O - (C F₂)_b -、- (C F₂)_a - [O - (C F₂)_b]_c -、- (C F₂)_a - [O - (C F₂)_c F₃) C F₂)_b]_c -、及び- [(C F₂)_a - O -]_b - [(C F₂)_c - O -]_d -、並びにこれらの組み合わせから独立して選択され、式中、a、b、c、及びdが、独立して少なくとも1である、項目1に記載の方法。

[1 3]

R1及びR2が、- C F₂ C F₂ -、- C F₂ C F₂ O C F₂ C F₂ -、- C F₂ C F₂ (C F₃) - O - C F₂ C F₂ -から独立して選択される、項目1に記載の方法。

[1 4]

工程(a)において開始剤を準備する工程を更に含み、該開始剤がペルフルオロ化過酸化物である、項目1に記載の方法。

[1 5]

前記ペルフルオロ化過酸化物が、C F₃ O C₂ F₄ C O O O C O C₂ F₄ O C F₃、及びC₃ F₇ C O O O C O C₃ F₇から選択される、項目14に記載の方法。

[1 6]

前記高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドがペルフルオロビニルスルホニルハライドである、項目1に記載の方法。

[1 7]

前記ペルフルオロビニルスルホニルハライドが、

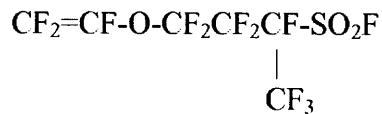
C F₂ = C F - O - C F₂ C F₂ - S O₂ F

C F₂ = C F - O - C F₂ C F₂ - S O₂ C l

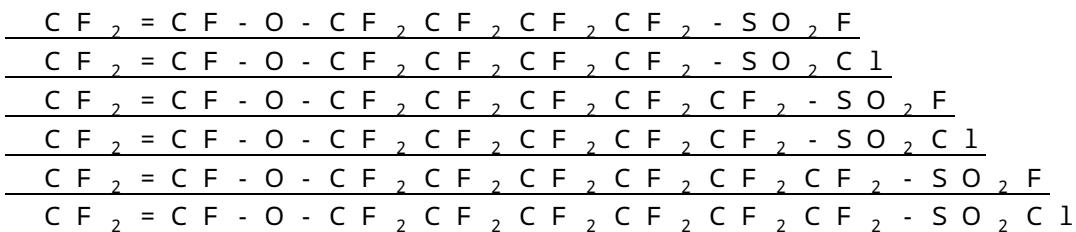
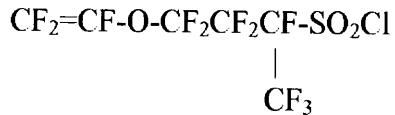
C F₂ = C F - O - C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ F

C F₂ = C F - O - C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ C l

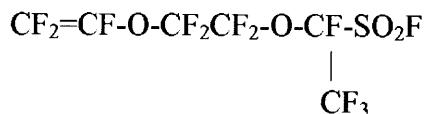
【化 6】



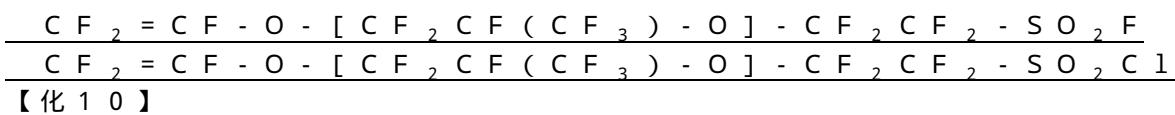
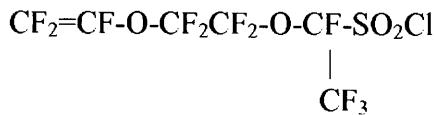
【化 7】



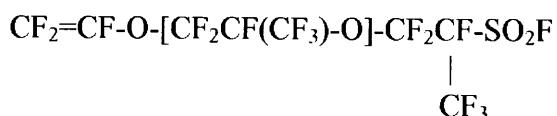
【化 8】



【化 9】



【化 10】



【化11】



~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₂ - C F₂ C F₂ - S O₂ F~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₂ - C F₂ C F₂ - S O₂ C 1~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₃ - C F₂ C F₂ - S O₂ F~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₃ - C F₂ C F₂ - S O₂ C 1~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₄ - C F₂ C F₂ - S O₂ F~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₄ - C F₂ C F₂ - S O₂ C 1~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O] - C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ F~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O] - C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ C 1~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₂ - C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ F~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₂ - C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ C 1~~
1
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O] - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ F~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O] - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ C 1~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₂ - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ F~~
~~C F₂ = C F - O - [C F₂ C F (C F₃) - O]₂ - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - S O₂ C 1~~
[18]
還元工程が、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、リチウムアルミニウム水素化物、N H₂ N H₂、K₂ S O₃、Na₂ S O₃、NaHSO₃、及びKHSO₃を還元剤として用いて実施される、項目16に記載の方法。

【手続補正2】

【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

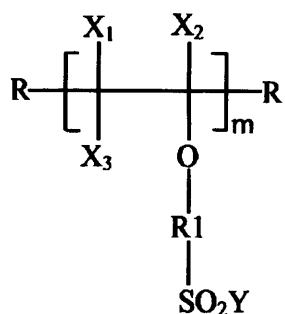
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

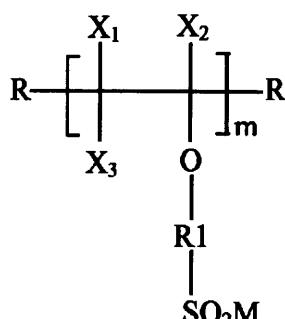
- (a) 高度フッ素化ビニルスルホニルハライドを準備する工程と、
- (b) 前記高度フッ素化ビニルスルホニルハライドを開始剤を用いてオリゴマー形成し、式(I)：

【化1】



の高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドをもたらす工程と、
(c) 前記高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドを還元して、式(IV)：

【化2】



の高度フッ素化スルフィナートオリゴマーにする工程と、を含み、
式中、X₁、X₂、及びX₃は、F、C₁、及びCF₃から独立して選択され、Rは、
H、I、Br、直鎖又は分岐鎖アルキル、及びヘテロ原子を任意に含む直鎖又は分岐鎖フルオロアルキル基から独立して選択され、R₁は、直鎖又は分岐鎖ペルフルオロ化連結基
であり、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、かつ任意にヘテロ原子を含み、
Yはハライドであり、Mはカチオンであり、mは少なくとも2である、オリゴマーの調製方法。

【請求項2】

工程(c)の前記高度フッ素化スルフィナートオリゴマーを酸性化し、そこから高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーを抽出する工程(d)を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

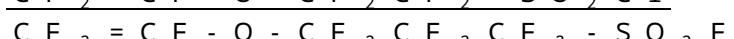
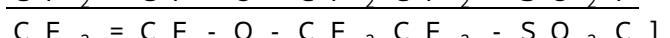
工程(d)の前記高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーを変換し、その塩を形成する工程(e)を更に含む、請求項2に記載の方法。

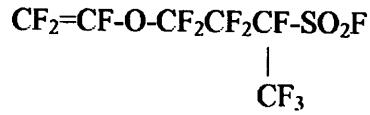
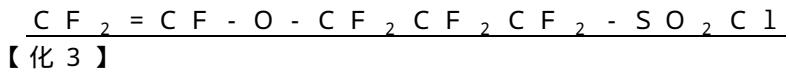
【請求項4】

有機又は無機塩基を用いて、前記高度フッ素化スルフィン酸オリゴマーをその塩に変換する、請求項3に記載の方法。

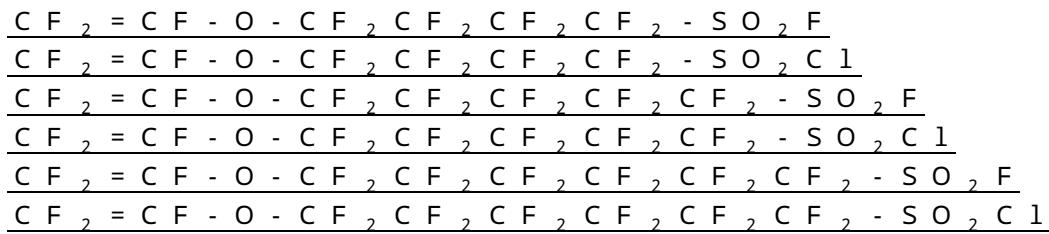
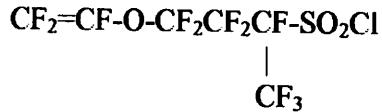
【請求項5】

前記高度フッ素化オリゴマースルホニルハライドが、

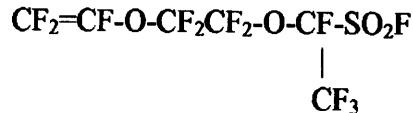




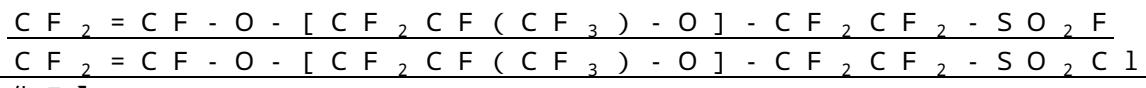
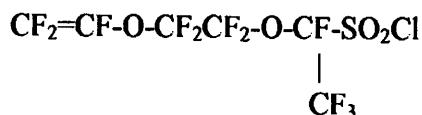
【化 4】



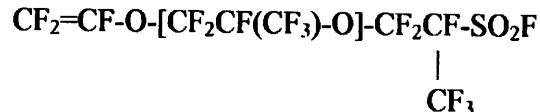
【化 5】



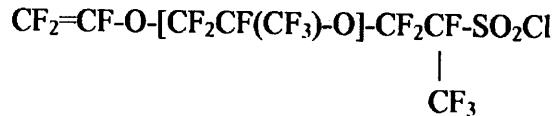
【化 6】



【化 7】



【化8】



$\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_2 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{F}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_2 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{C 1}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_3 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{F}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_3 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{C 1}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_4 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{F}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_4 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{C 1}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}] - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{F}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}] - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{C 1}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_2 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{F}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_2 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}_2 \text{C}$

$\frac{1}{2}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}] - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}$
 $\frac{2}{2}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}] - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S O}$
 $\frac{2}{2}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_2 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S}$
 $\text{O}_2 \text{F}$
 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O} - [\text{C F}_2 \text{C F} (\text{C F}_3) - \text{O}]_2 - \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 - \text{S}$
 $\text{O}_2 \text{C 1}$ 、及びそれらの組合せからなる群から選択されるペルフルオロビニルスルホニル
 ハライドである、請求項1に記載の方法。