

【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25年11月14日(2013.11.14)

【公表番号】特表2013-513010(P2013-513010A)

【公表日】平成25年4月18日(2013.4.18)

【年通号数】公開・登録公報2013-018

【出願番号】特願2012-543099(P2012-543099)

【国際特許分類】

C 0 8 F 8/42 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 8/42

【手続補正書】

【提出日】平成25年9月27日(2013.9.27)

【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】

架橋フッ素化ポリマーの製造方法であって、

A) 1) 40～90モルパーセントの、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第1のモノマーの共重合単位、

2) 10～60モルパーセントの、式 $CF_2=CFOR_f$ （式中、 R_f は、1～5個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である）の第2のモノマーの共重合単位、

3) 0～10モルパーセントの、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択されるコモノマーの共重合単位（ただし、前記第1のモノマーがフッ化ビニリデンである場合、前記コモノマーはテトラフルオロエチレンであることのみが可能であり、そして前記第1のモノマーがテトラフルオロエチレンである場合、前記コモノマーはヘキサフルオロプロピレンであることのみが可能である）、

4) 0～10モルパーセントの、式 $CF_2=CFOR_f(O)_n(R_f', O)_mR_f'$ （式中、 R_f' 、および R_f', O は、2～6個の炭素原子の異なる直線または分枝ペルフルオロアルキレン基であり、 m および n は、独立して0～10であり、そして R_f は、1～6個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である）のペルフルオロ（ビニルエーテル）の共重合単位（ただし、前記ペルフルオロ（ビニルエーテル）は、前記第2のモノマーとは異なる）、ならびに

5) 0～10モルパーセントの、

a) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、メチルエステル、

b) エタンスルホニルフルオリド、2-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-、

c) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、

d) プロパンニトリル、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3,

3-テトラフルオロー、

e) ヘキサニトリル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-6-[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル) オキシ] -、

f) プロパニトリル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-[(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-3-[(トリフルオロエテニル) オキシ] プロポキシ] -、

g) プロパンアミド、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル) オキシ] メチル] -1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ] -2, 2, 3, 3-テトラフルオロー、

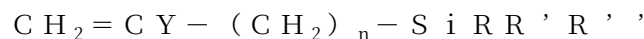
h) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル) オキシ] メチル] -1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ] -2, 2, 3, 3-テトラフルオロー、リン酸二水素、および

i) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル) オキシ] メチル] -1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ] -2, 2, 3, 3-テトラフルオロー

からなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルからなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルの共重合単位

から本質的になるヨウ素化オリゴマーを供給する工程であって、前記二ヨウ素化オリゴマーが1000~25,000g/モルの数平均分子量を有し、そして前記オリゴマーが各鎖末端でヨウ素基を有する工程と、

B) 前記ヨウ素化オリゴマーを、次式



(式中、Yは水素原子またはC₁~C₃アルキル基であり、Rはメトキシ基またはエトキシ基であり、そしてR'およびR''は、独立して、メチル基、メトキシ基およびエトキシ基からなる群から選択される)のビニルシランと、モル比の条件下で接触させて、次式



(式中、PCは前記ヨウ素化オリゴマーのポリマー鎖であり、nは0~2であり、そしてmは2である)の組成物であるシリコン含有ポリマー付加物を形成する工程と、

C) 前記シリコン含有ポリマー付加物を酸と接触させて、架橋フッ素化ポリマーを形成する工程と

を含む方法。

【請求項2】

架橋フッ素化ポリマーの製造方法であって、

A) 1) 40~90モルパーセントの、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第1のモノマーの共重合単位、

2) 10~60モルパーセントの、式CF₂=CFOR_f(式中、R_fは、1~5個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である)の第2のモノマーの共重合単位、

3) 0~10モルパーセントの、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択されるコモノマーの共重合単位(ただし、前記第1のモノマーがフッ化ビニリデンである場合、前記コモノマーはテトラフルオロエチレンであることのみが可能であり、そして前記第1のモノマーがテトラフルオロエチレンである場合、前記第3のモノマーはヘキサフルオロプロピレンであることのみが可能である)、

4) 0~10モルパーセントの、式CF₂=CFOR_f(R_f・O)_n(R_f・・O)_mR_f(式中、R_f・およびR_f・・は、2~6個の炭素原子の異なる直線または分枝ペルフルオロアルキレン基であり、mおよびnは、独立して0~10であり、そしてR_fは、1~6個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である)のペルフルオロ(ビニルエーテル)の共重合単位(ただし、前記ペルフルオロ(ビニルエーテル)は、前記第2のモノマーとは異なる)、および

5) 0~10モルパーセントの、

a) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル) オキシ] メチル] -1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ] -2, 2, 3, 3-テ

トラフルオロー、メチルエステル、

b) エタンスルホニルフルオリド、2-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-1, 1, 2, 2-テトラフルオロー、

c) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロー、

d) プロパンニトリル、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロー、

e) ヘキサニトリル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-6-[1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]-、

f) プロパンニトリル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-[1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-3-[(トリフルオロエテニル)オキシ]プロポキシ]-、

g) プロパンアミド、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロー、

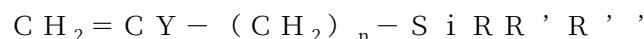
h) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロー、リン酸二水素、および

i) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロー

からなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルからなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルの共重合単位

から本質的になり、1000~25,000g/モルの数平均分子量を有し、そして各鎖末端でヨウ素基を有する、ヨウ素化オリゴマーを供給する工程と、

B) 前記ヨウ素化オリゴマーを、次式



(式中、Yは水素原子またはC₁~C₃アルキル基であり、Rはメトキシ基またはエトキシ基であり、そしてR'およびR''は、独立して、メチル基、メトキシ基およびエトキシ基からなる群から選択される)のビニルシランと、前記ヨウ素化オリゴマー対前記ビニルシランのモル比が1対少なくとも2.5である条件下で接触させて、次式



(式中、PCは前記ヨウ素化オリゴマーのポリマー鎖であり、nは0~2であり、そしてmは2である)の組成物であるシリコン含有ポリマー付加物を形成する工程と、

C) 前記シリコン含有ポリマー付加物を還元剤と接触させて、非ヨウ素化シリコン含有ポリマー付加物を形成する工程と、

D) 前記非ヨウ素化シリコン含有ポリマー付加物を酸と接触させて、架橋フッ素化ポリマーを形成する工程とを含む方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

実施例17

シリコン含有ポリマー付加物2(1.32g、5.28×10⁻⁴mol)、シリコン含有ポリマー付加物3(0.72g、2.88×10⁻⁴mol)、およびメタンスルホン酸(0

． 0 1 5 g、 1.6×10^{-4} モル)を攪拌し、キャストリング混合物 17 を形成した。直ちに、このキャストリング混合物から薄膜をキャストした。架橋膜は、 -28°C の T_g および 310°C の T_{10} を有した。n-オクタン中での膨潤率は、室温で24時間後は0%、 60°C で24時間後は2%であった。

本出願は、特許請求の範囲に記載の発明を含め、以下の発明を包含する。

(1) 架橋フッ素化ポリマーの製造方法であって、

A) 1) 40～90モルパーセントの、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第1のモノマーの共重合単位、

2) 10～60モルパーセントの、式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (式中、 R_f は、1～5個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である)の第2のモノマーの共重合単位、

3) 0～10モルパーセントの、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択されるコモノマーの共重合単位(ただし、前記第1のモノマーがフッ化ビニリデンである場合、前記コモノマーはテトラフルオロエチレンであることのみが可能であり、そして前記第1のモノマーがテトラフルオロエチレンである場合、前記コモノマーはヘキサフルオロプロピレンであることのみが可能である)、

4) 0～10モルパーセントの、式 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{R}_f \cdot \text{O})_n(\text{R}_f \cdot \cdot \text{O})_m\text{R}_f$ (式中、 $R_f \cdot$ および $R_f \cdot \cdot$ は、2～6個の炭素原子の異なる直線または分枝ペルフルオロアルキレン基であり、mおよびnは、独立して0～10であり、そして R_f は、1～6個の炭素原子のペルフルオロアルキル基である)のペルフルオロ(ビニルエーテル)の共重合単位(ただし、前記ペルフルオロ(ビニルエーテル)は、前記第2のモノマーとは異なる)、ならびに

5) 0～10モルパーセントの、

a) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、メチルエステル、

b) エタンスルホンフルオリド、2-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-、

c) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、

d) プロパンニトリル、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、

e) ヘキサニトリル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-6-[1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]-、

f) プロパンニトリル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-[1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-3-[(トリフルオロエテニル)オキシ]プロポキシ]-、

g) プロパンアミド、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、

h) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、リン酸二水素、および

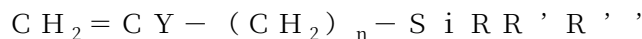
i) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-

からなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルからなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルの共重合単位

から本質的になるヨウ素化オリゴマーを供給する工程であって、前記二ヨウ素化オリゴマ

ーが1000～25,000g／モルの数平均分子量を有し、そして前記オリゴマーが各鎖末端でヨウ素基を有する工程と、

B) 前記ヨウ素化オリゴマーを、次式



(式中、Yは水素原子または $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ アルキル基であり、Rはメトキシ基またはエトキシ基であり、そしてR'およびR''は、独立して、メチル基、メトキシ基およびエトキシ基からなる群から選択される)のビニルシランと、モル比の条件下で接触させて、次式



(式中、PCは前記ヨウ素化オリゴマーのポリマー鎖であり、nは0～2であり、そしてmは2である)の組成物であるシリコン含有ポリマー付加物を形成する工程と、

C) 前記シリコン含有ポリマー付加物を酸と接触させて、架橋フッ素化ポリマーを形成する工程と

を含む方法。

(2) 前記第1のモノマーがフッ化ビニリデンである、(1)に記載の方法。

(3) 前記第1のモノマーがテトラフルオロエチレンである、(1)に記載の方法。

(4) 前記第2のモノマーがペルフルオロメチルビニルエーテルである、(1)に記載の方法。

(5) ヨウ素化オリゴマー対ビニルシランのモル比が7.5～10である、(1)に記載の方法。

(6) 工程Cで利用される前記酸が、メタンスルホン酸、トリフルイン酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸、硝酸および硫酸からなる群から選択される、(1)に記載の方法。

(7) 架橋フッ素化ポリマーの製造方法であって、

A) 1) 40～90モルパーセントの、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第1のモノマーの共重合単位、

2) 10～60モルパーセントの、式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (式中、 R_f は、1～5個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である)の第2のモノマーの共重合単位、

3) 0～10モルパーセントの、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択されるコモノマーの共重合単位(ただし、前記第1のモノマーがフッ化ビニリデンである場合、前記コモノマーはテトラフルオロエチレンであることのみが可能であり、そして前記第1のモノマーがテトラフルオロエチレンである場合、前記第3のモノマーはヘキサフルオロプロピレンであることのみが可能である)、

4) 0～10モルパーセントの、式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f(\text{R}_f, \text{O})_n(\text{R}_f, \text{O})_m\text{R}_f$ (式中、 R_f 、および R_f, O は、2～6個の炭素原子の異なる直線または分枝ペルフルオロアルキレン基であり、mおよびnは、独立して0～10であり、そして R_f は、1～6個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である)のペルフルオロ(ビニルエーテル)の共重合単位(ただし、前記ペルフルオロ(ビニルエーテル)は、前記第2のモノマーとは異なる)、および

5) 0～10モルパーセントの、

a) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(1,2,2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラフルオロ-、メチルエステル、

b) エタンスルホニルフルオリド、2-[1-[ジフルオロ[(1,2,2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-1,1,2,2-テトラフルオロ-、

c) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラフルオロ-、

d) プロパンニトリル、3-[1-[ジフルオロ[(1,2,2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラフルオロ-、

e) ヘキサニトリル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-6-[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]-、

f) プロパニトリル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-[1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-3-[(トリフルオロエテニル)オキシ]プロポキシ]-、

g) プロパンアミド、3-[1-[ジフルオロ[(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、

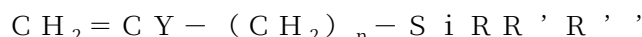
h) 1-プロパノール、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-、リン酸二水素、および

i) プロパン酸、3-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-

からなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルからなる群から選択される官能性フルオロビニルエーテルの共重合単位

から本質的になり、1000~25,000 g/モルの数平均分子量を有し、そして各鎖末端でヨウ素基を有する、ヨウ素化オリゴマーを供給する工程と、

B) 前記ヨウ素化オリゴマーを、次式



(式中、Yは水素原子またはC₁~C₃アルキル基であり、Rはメトキシ基またはエトキシ基であり、そしてR'およびR''は、独立して、メチル基、メトキシ基およびエトキシ基からなる群から選択される)のビニルシランと、前記ヨウ素化オリゴマー対前記ビニルシランのモル比が1対少なくとも2.5である条件下で接触させて、次式



(式中、PCは前記ヨウ素化オリゴマーのポリマー鎖であり、nは0~2であり、そしてmは2である)の組成物であるシリコン含有ポリマー付加物を形成する工程と、

C) 前記シリコン含有ポリマー付加物を還元剤と接触させて、非ヨウ素化シリコン含有ポリマー付加物を形成する工程と、

D) 前記非ヨウ素化シリコン含有ポリマー付加物を酸と接触させて、架橋フッ素化ポリマーを形成する工程とを含む方法。

(8) 前記第1のモノマーがフッ化ビニリデンである、(7)に記載の方法。

(9) 前記第1のモノマーがテトラフルオロエチレンである、(7)に記載の方法。

(10) 前記第2のモノマーがペルフルオロメチルビニルエーテルである、(7)に記載の方法。

(11) 前記ヨウ素化オリゴマー対ビニルシランのモル比が1対7.5~10である、(7)に記載の方法。

(12) 工程Cで利用される前記酸が、メタンスルホン酸、トリフリン酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸、硝酸および硫酸からなる群から選択される、(7)に記載の方法。

(13) 前記還元剤が、水素化トリブチルスズ、非プロトン溶媒中の亜鉛、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム、ナトリウムアマルガム、ジボラン、および触媒上の水素からなる群から選択される、(7)に記載の方法。