

【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24年9月6日(2012.9.6)

【公開番号】特開2011-213837(P2011-213837A)

【公開日】平成23年10月27日(2011.10.27)

【年通号数】公開・登録公報2011-043

【出願番号】特願2010-82492(P2010-82492)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/333 (2006.01)

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 8 L 71/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 65/333

C 0 8 F 290/06

C 0 8 L 71/00 Z

【手続補正書】

【提出日】平成24年7月18日(2012.7.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

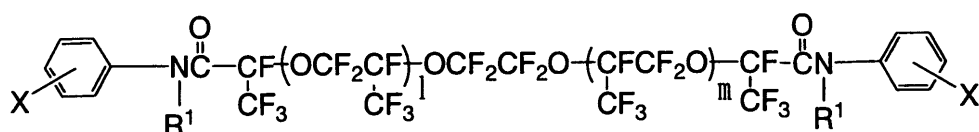
【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明者は先に、Si-H結合を有する含フッ素オルガノ水素シロキサン化合物を必要としないで硬化可能であり、その上耐熱性、低温特性および成形加工性に優れ、しかも酸性条件下での使用に耐え得る硬化物を与える含フッ素ポリエーテル化合物として、一般式



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1~3のアルキル基またはフェニル基であり、Xはヨウ素原子または臭素原子であり、Xのフェニル基上の置換位置は NR^1 結合置換基に対してm-またはp-位であり、lおよびmはそれぞれ独立に10以上の整数で、 $l+m$ は30~130である)で表わされる含フッ素ポリエーテル化合物を提案している(特許文献3参照)。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【非特許文献1】Fluoropolymers 1: Synthesis (edited by G. Hougham et al.), 36頁, Plenum Press, New York (1999)

【非特許文献2】Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 39巻(2), 812頁 (1998)

【非特許文献3】J. Appl. Polym. Sci. 69巻, 2005頁 (1998)

【非特許文献4】Polymer 41巻, 6213頁 (2000)

【非特許文献5】J. Am. Chem. Soc. 128巻, 7055頁 (2006)

【非特許文献 6】 Tetrahedron Letters 36巻, 6373頁 (1995)

【非特許文献 7】 Tetrahedron Letters 38巻, 5831頁 (1997)

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

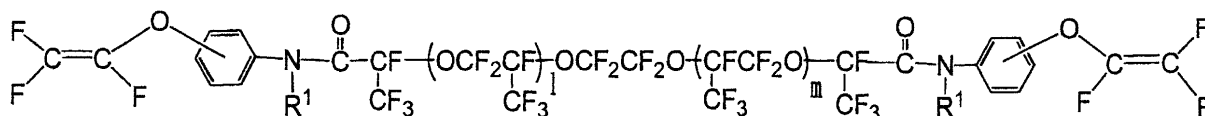
【補正対象項目名】 0009

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0009】

本発明によって、一般式〔I〕



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基であり、 l および m はそれぞれ独立に10以上の整数で、 $l+m$ は30～200である)で表わされる含フッ素ポリエーテル化合物が提供される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

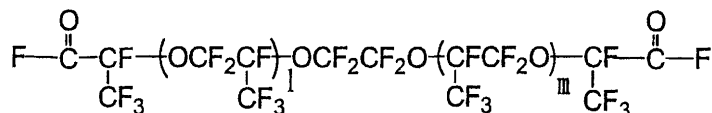
【補正対象項目名】 0010

【補正方法】 変更

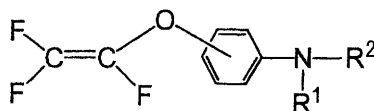
【補正の内容】

【0010】

かかる含フッ素ポリエーテル化合物は、一般式〔II〕



(ここで、 l および m はそれぞれ独立に10以上の整数で、 $l+m$ は30～200である)で表わされる含フッ素ジカルボン酸フルオリド化合物を、一般式〔III〕



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基であり、 R^2 は水素原子またはトリメチルシリル基である)で表わされるトリフルオロビニロキシ基含有芳香族アミン化合物と、好ましくはピリジンまたは3級アミン化合物の存在下で反応させることにより製造される。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

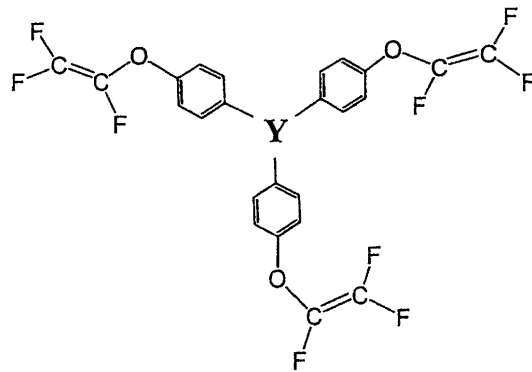
【補正対象項目名】 0011

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0011】

さらに、本発明に係る含フッ素ポリエーテル化合物は、その100重量部当り0.1～10重量部の割合で用いられる、下記一般式〔IV〕で表わされる1つの分子中に3つのトリフルオロビニロキシ基を含有する3官能性化合物と共に、硬化性含フッ素ポリエーテル組成物を形成させる。



ここで、Yは炭素数1～10の3価の脂肪族炭化水素基、炭素数1～10の3価のフルオロ炭化水素基、炭素数6～20の3価の芳香族炭化水素基またはオキシホスホニル基≡P=Oである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明に係る含フッ素ポリエーテル化合物は、高分子主鎖両末端に反応部位としてトリフルオロビニロキシ基を有しており、一般式〔IV〕で表わされる1つの分子中に3つのトリフルオロビニロキシ基を含有する3官能性化合物により硬化させることでエラストマー性成形物を与えることができる。得られる成形物は、低温特性、耐薬品性に優れているため、自動車燃料供給系シール材、オイルシール材、航空機燃料系および油圧系シール材、半導体製造装置シール材等の各種用途に好適に使用される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

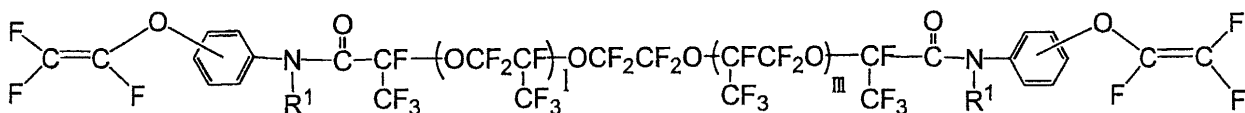
【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明に係る含フッ素ポリエーテル化合物



において、lおよびmはそれぞれ独立に10以上の整数で、 $l+m$ は30～200の整数である。特に、エラストマー性高分子材料の主原料として用いる場合には、硬化後十分な機械的強度を有する成形物を得るために、 $l+m$ は50～150であることが好ましい。R¹は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基である。R¹がアルキル基またはフェニル基の場合には、分子間水素結合が妨げられることにより、含フッ素ポリエーテル化合物の粘度を低下させることができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

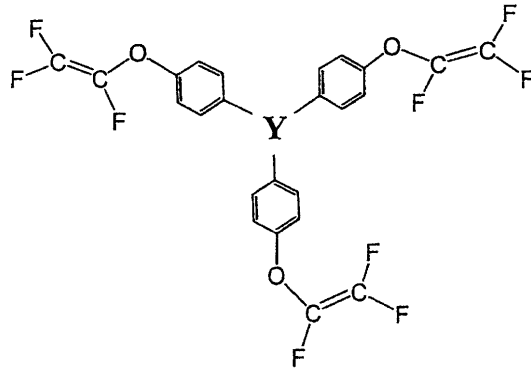
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

本発明の含フッ素ポリエーテル化合物は、下記一般式〔IV〕で表わされる1つの分子中に3つのトリフルオロビニロキシ基を含有する3官能性化合物と共に硬化性組成物を形成

することができる。



ここで、Yは炭素数1～10の3価の脂肪族炭化水素基、炭素数1～10の3価のフルオロ炭化水素基、炭素数6～20の3価の芳香族炭化水素基またはオキシホスホニル基≡P=Oである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

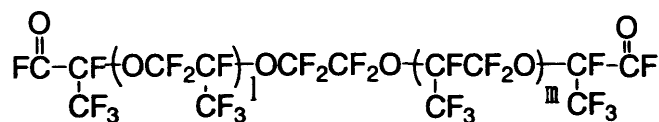
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

参考例1

含フッ素ジカルボン酸フルオリド化合物の調製



攪拌装置、温度センサ、ガス導入口およびドライアイス／エタノール冷却凝縮器を備えた容量1Lのガラス製反応容器を低温恒温槽内に設置し、ジアルコキシド化合物 $\text{CsOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCs}$ を23ミリモルを含むテトラグライム溶液60gを仕込んだ。内温を $-33\sim-30^\circ\text{C}$ に調整した後、ガス導入口よりヘキサフルオロプロペンを40g仕込んだ。次に、ヘキサフルオロプロペンオキシドを10g/hr、ヘキサフルオロプロペンを4g/hrの供給速度で反応容器内に仕込んだ。42時間経過後、ガスの供給を停止し(ヘキサフルオロプロペンオキシドの総仕込量は428g)、さらに1時間 $-33\sim-30^\circ\text{C}$ に内温を保った。減圧下でヘキサフルオロプロペンを反応系内より除去した後、室温までゆっくり昇温した。さらに 10°C まで昇温し、減圧下でヘキサフルオロプロペンオリゴマーを反応混合物より除去した。このようにして、フッ化セシウム、テトラグライムおよび含フッ素ジカルボン酸フルオリドからなる混合物を、淡黄色粘稠な懸濁液として478g得た。これを精製せずに、次の工程に用いた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

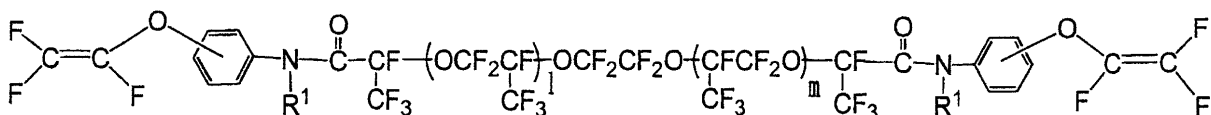
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

一般式〔I〕



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基であり、 l および m はそれぞれ独立に10以上の整数で、 $l+m$ は30～200である)で表わされる含フッ素ポリエーテ

ル化合物。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

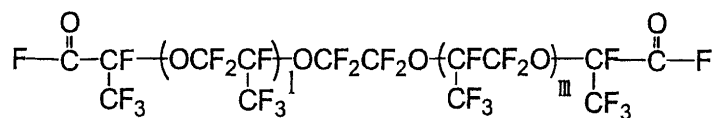
【補正対象項目名】請求項 4

【補正方法】変更

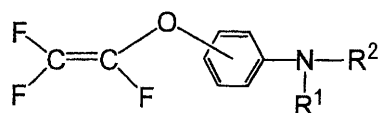
【補正の内容】

【請求項 4】

一般式〔II〕



(ここで、 I および m はそれぞれ独立に10以上の整数で、 $I+m$ は30～200である)で表わされる含フッ素ジカルボン酸フルオリド化合物を、一般式〔III〕



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基であり、 R^2 は水素原子またはトリメチルシリル基である)で表わされるトリフルオロビニロキシ基含有芳香族アミン化合物と反応させることを特徴とする請求項1記載の含フッ素ポリエーテル化合物の製造方法。