

【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 19 年 10 月 11 日 (2007.10.11)

【公表番号】特表 2003-511519(P2003-511519A)

【公表日】平成 15 年 3 月 25 日 (2003.3.25)

【出願番号】特願 2001-530339(P2001-530339)

【国際特許分類】

C 0 8 G 77/08 (2006.01)

C 0 7 F 7/21 (2006.01)

C 0 8 G 77/24 (2006.01)

C 0 8 G 77/44 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 77/08

C 0 7 F 7/21

C 0 8 G 77/24

C 0 8 G 77/44

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 8 月 17 日 (2007.8.17)

【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

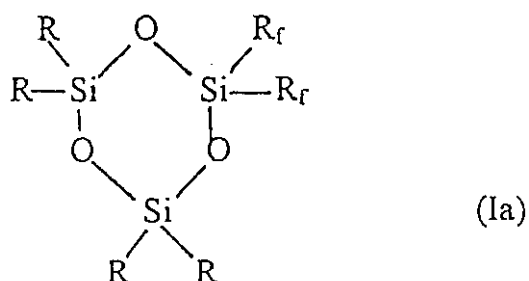
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I a) のフルオロアルキル置換されたシクロトリシロキサン

:

【化 1】



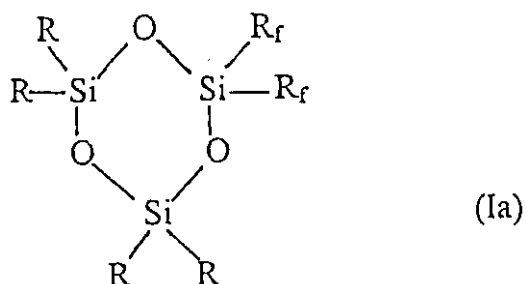
(式中、R は、炭素原子が 1 ~ 4 個の低級アルキルであり、かつ R_f は、式 (CH₂)₂ - (CR'₂)_n - CR'₃ を有する (式中、R' 置換基の全て又は一部は F であり、残りの R' 置換基は H であり、かつ n は 0 ~ 8 の間の整数である))。

【請求項 2】 R' - 置換基の各々が F である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】 R' - 置換基の各々が F であり、R がメチルであり、かつ n が 5 である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 4】 下記式 (I a) の化合物に、バルクにおいて又は適当な溶媒中で、アニオン重合又はカチオン重合を施す、ホモポリマーの製造方法：

【化 2】



(式中、R は、炭素原子が 1 ~ 4 個の低級アルキルであり、かつ R_f は、式 (C H₂)₂ - (C R'₂)_n - C R'₃ を有する (式中、R' 置換基の全て又は一部は F であり、残りの R' 置換基は H であり、かつ n は 0 ~ 8 の間の整数である))。

【請求項 5】 前記重合が、トリフルオロメタンスルホン酸 (トリフリック酸) により開始されるカチオン重合である、請求項 4 記載の方法。

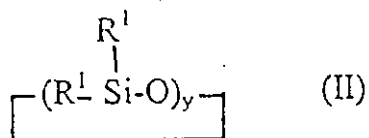
【請求項 6】 前記重合が、リチウム含有塩基により開始されるアニオン重合である、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】 前記リチウム含有塩基が、ジリチウムジフェニルシラノレート又はジリチウムテトラメチルジシロキサノレートである、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法により調製されるホモポリマー。

【請求項 9】 式 (I a) の化合物および下記式 (II) のシクロシロキサンに、アニオン又はカチオン重合を施す、ブロック又はランダムコポリマーの製造方法：

【化 3】



(式中、y は 3、4 又は 5 であり、全て又は一部の R¹ 置換基は炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル、ビニル又はフェニルであるか、もしくはここで R¹ の 1 個は先に定義された R_f であり、かつ残りの R¹ 置換基は、炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル、ビニル又はフェニルである)。

【請求項 10】 前記アニオン重合がリチウム含有塩基により開始される、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】 前記リチウム含有塩基が、ジリチウムジフェニルシラノレート又はジリチウムテトラメチルジシロキサノレートである、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 請求項 9 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法により調製されるブロッ

クコポリマー又はランダムコポリマー。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

例1

1, 1 - ビス (1 ' H , 1 ' H , 2 ' H , 2 ' H - ペルフルオロオクチル) - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルシクロトリシロキサンの調製

a) ビス (1 ' H , 1 ' H , 2 ' H , 2 ' H - ペルフルオロオクチル) ジクロロシランジクロロシラン (5 . 2 m L , 6 3 m m o l) 、 1 H , 1 H , 2 H - ペルフルオロ - 1 - オクテン (2 7 . 7 m L , 1 2 6 m m o l) 、 T H F / M e O H 溶液中の 1 0 % H_2PtCl_6 を 3 滴、およびトルエン中の Pt / ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 1 0 0 μ L を、A c e 加圧チューブ中に 2 4 時間入れた。蒸留により、所望の生成物 1 3 . 0 g を得、これは沸点 9 6 / 0 . 2 m m H g であった。収率 2 7 . 5 % 。 1H NMR δ : 1 . 6 6 (m , 4 H) , 2 . 4 7 (m , 4 H) 。 ^{13}C NMR δ : 1 1 . 0 4 , 2 5 . 6 1 (t , $J = 2 4$ H z) , 1 0 6 - 1 2 3 (m) 。 ^{19}F NMR δ : - 1 2 2 . 5 5 (m , 4 F) , - 1 1 9 . 4 6 (b r s , 4 F) , - 1 1 9 . 0 9 (b r s , 4 F) , - 1 1 8 . 0 7 (b r s , 4 F) , - 1 1 1 . 8 9 (p , 4 F , $J = 1 5$ H z) , - 7 7 . 6 3 (t , 6 F , $J = 1 0$ H z) 。 ^{29}Si NMR δ : 3 2 . 6 3 。 IR v : 2 9 5 6 , 2 9 1 0 , 2 8 7 7 , 1 4 4 4 , 1 4 1 0 , 1 3 6 4 , 1 3 1 9 , 1 2 9 6 , 1 2 3 7 , 1 2 0 2 , 1 1 4 6 , 1 1 2 1 , 1 0 7 3 , 1 0 1 9 , 9 0 2 , 8 1 2 , 7 0 8 , 6 4 9 , 5 6 6 , 5 3 3 cm^{-1} 。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

b) 1, 1 - ビス (1 ' H , 1 ' H , 2 ' H , 2 ' H - ペルフルオロオクチル) - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルシクロトリシロキサン
Et₂O 1 5 m L 中の工程 a) のビス (1 ' H , 1 ' H , 2 ' H , 2 ' H - ペルフルオロオクチル) ジクロロシラン (2 0 . 0 g , 2 5 m m o l) および Et₂O 1 5 m L 中のテトラメチルジシロキサンジオール (1 4) (4 . 1 9 g , 2 5 m m o l) を、同時に、Et₃N (8 . 0 m L , 5 7 m m o l) および 1 0 0 m L Et₂O の溶液に 1 時間滴下した。濾過後、溶液を水で洗浄し、かつ MgSO₄ 上で乾燥し、溶媒を蒸発除去した。分留は、生成物 1 1 . 3 3 g (収率 5 0 . 7 %) 、沸点 1 1 3 / 0 . 2 m m H g 、融点 5 6 を生じた。反応は室温で進行した。 1H NMR δ : 0 . 2 1 (s , 1 2 H) , 1 . 0 1 (m , 4 H) , 2 . 2 9 (m , 4 H) 。 ^{13}C NMR δ : 0 . 6 8 , 5 . 9 8 , 2 5 . 5 1 (t , $J_{C-F} = 2 3$ H z) , 1 0 6 - 1 2 3 (m) 。 ^{19}F NMR δ : - 1 2 7 . 0 5 (s , 4 F) , - 1 2 4 . 2 1 (s , 4 F) , - 1 2 3 . 5 6 (s , 4 F) , - 1 2 2 . 5 3 (s , 4 F) , - 1 1 7 . 0 0 (t , 4 F , $J = 1 6$ H z) , - 8 2 . 1 6 (t , 6 F , $J = 1 0$ H z) 。 ^{29}Si NMR δ : - 1 3 . 3 5 (1 Si) , - 7 . 0 8 (2 Si) 。 IR v : 2 9 6 9 , 2 9 4 7 , 2 9 1 3 , 1 4 4 5 , 1 3 6 7 , 1 3 1 6 , 1 2 6 0 , 1 2 4 7 , 1 2 1 2 , 1 1 8 5 , 1 1 4 5 , 1 0 6 7 , 1 0 2 0 , 8 0 8 , 7 3 5 , 6 9 1 , 6 4 8 , 6 0 5 , 5 6 6 , 5 2 8 cm^{-1} 。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

例4

ヘキサキス(1'-H, 1'-H, 2'-H, 2'-H - ペルフルオロオクチル)シクロトリシロキサン

ビス(1, 1, 2, 2 - テトラヒドロペルフルオロオクチル)ジクロロシラン(10.6 g, 13.4 mmol)および無水 CHCl_3 25 mLの溶液を、10 mL滴下用ロートを装着した50 mL *r b*フラスコ中に入れた。 CHCl_3 6 mL中の DMSO (2.10 g, 26.9 mmol)を室温で30分間溶液に滴下し、かつ反応を5時間進行させた。次にフラスコを0 に冷却し、かつ上側層をデカントした(15, 16)。下側層を、 CHCl_3 30 mLで1回洗浄した。 ^{29}Si NMRは、粗反応生成物が81% D_3 および19% D_4 -型モノマー組成物であることを示した。これは短経路の蒸留装置により蒸留した。ヘキサキス(1'-H, 1'-H, 2'-H, 2'-H - ペルフルオロオクチル) - シクロトリシロキサン(6.00 g, 収率61%)、沸点200 / 0.01 mmHgを収集した。 ^1H NMR δ : 1.19 (m, 8H), 2.37 (m, 8H)。 ^{13}C NMR δ : 6.51, 25.84 (t, $J_{\text{C-F}} = 24 \text{ Hz}$), 107.61 - 122.55 (m)。 ^{19}F NMR δ : -126.16 (s, 8F), -123.02 (s, 8F), -122.64 (s, 8F), -121.61 (s, 8F), -115.95 (t, 8H, $J = 13 \text{ Hz}$), -81.31 (t, 12F, $J = 11 \text{ Hz}$)。 ^{29}Si NMR δ : -10.27 (s, 3Si)。IR ν : 2981, 2950, 2913, 2871, 1443, 1422, 1353, 1318, 1298, 1238, 1192, 1144, 1074, 1012, 952, 909, 897, 811, 777, 747, 727, 708, 651, 566, 528 cm^{-1} 。