

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)

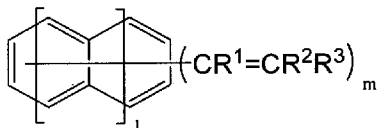


(10) 国際公開番号
WO 2016/017187 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 5/03 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C07C 22/08 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
C08F 14/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/003888
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 31 日(31.07.2015)
- (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 2014-157875 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
特願 2015-022365 2015 年 2 月 6 日(06.02.2015) JP
- (71) 出願人: ニチアス株式会社(NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清水 智也(SHIMIZU, Tomoya); 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP). 前澤 亜由美(MAEZAWA, Ayumi); 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP). 関元 友理子(SEKIMOTO, Yuriko); 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目 6 番 1 号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 番 6 芝信神田ビル 3 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CROSSLINKING AGENT AND FLUORINE-CONTAINING AROMATIC COMPOUND

(54) 発明の名称: 架橋剤及びフッ素含有芳香族化合物



(1)

(57) Abstract: Provided is a crosslinking agent comprising a compound that is represented by formula (1). In formula (1), R^1 , R^2 , and R^3 are each independently a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, a fluorinated alkyl group, a substituent, or an unsubstituted aryl group. The plurality of R^1 may be the same or different. The plurality of R^2 may be the same or different. The plurality of R^3 may be the same or different. At least one of R^1 , R^2 , and R^3 is a hydrogen atom and at least one of R^1 , R^2 , and R^3 is a fluorine atom or a group containing a fluorine atom. m is an integer of 2-6 and l is an integer of 0-2. The hydrogen of the benzene ring may be substituted.

(57) 要約: 下記式 (1) で表わされる化合物からなる架橋剤。(式 (1) 中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも 1 つは水素原子であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも 1 つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。 m は 2 ~ 6 の整数であり、 l は 0 ~ 2 の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)



WO 2016/017187 A1

明 細 書

発明の名称： 架橋剤及びフッ素含有芳香族化合物

技術分野

[0001] 本発明は、架橋剤、架橋剤を含む組成物、架橋フルオロエラストマー、架橋フルオロエラストマーから得られる成形体、及びフッ素含有芳香族化合物に関する。

背景技術

[0002] 水蒸気は、プラント、機械、食品、医療等様々な産業において、発電用途のほか、除菌や洗浄等様々な用途で使用されている。ゴムリング等のシール材は、これら水蒸気が流れる配管や装置に用いられ、水蒸気が外部に流出するのを防ぐ役割を果たしている。

[0003] 近年発電プラントでは、発電効率の向上を狙って、水蒸気の温度を従来よりも上げる傾向にあり、これに伴い、シール材にも高温水蒸気性が求められるようになってきている。このようなケースでは、フッ素ゴムやパーフルオロゴム等の架橋フルオロエラストマー製のシール材が用いられる。ところが、これら架橋フルオロエラストマー製のシール材は、耐蒸気性が劣る場合があり、改善が求められている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] 架橋フルオロエラストマーの製造には架橋剤が用いられ、様々な架橋剤が知られている。例えば、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）が一般的によく知られており（例えば、特許文献2～6参照）、さらに、ジビニルベンゼン（例えば、特許文献2～5参照）、ジビニルビフェニル（例えば、特許文献5参照）等が挙げられる。

しかしながら、架橋フルオロエラストマーの耐熱性と耐蒸気性を、さらに改善し得る新規な架橋剤が求められていた。

[0005] 一方、特許文献6には、含フッ素エラストマーの原料モノマーとして、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルが記載されている。

また、非特許文献1には、燃料電池分離膜として1, 2, 2-トリフルオロスチレン（パーフルオロビニルベンゼン）が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2006-9010号公報
 特許文献2：特開2009-242782号公報
 特許文献3：特開平11-199743号公報
 特許文献4：国際公開第1998/036901号パンフレット
 特許文献5：特開2000-327846号公報
 特許文献6：特開2012-211347号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：A. Raghavanpillai, et al., J. Org. Chem., 2004, vol. 69, pp. 7083-7091

発明の概要

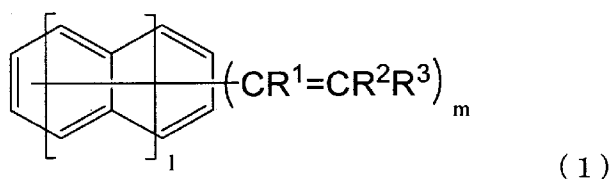
- [0008] 本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであって、架橋フルオロエラストマーの耐熱性を改善し得る架橋剤、及び耐熱性が改善された架橋フルオロエラストマーを提供することをその目的の一つとする。

また、本発明は、架橋剤として使用できる新規なフッ素含有芳香族化合物を提供することをその目的の一つとする。

- [0009] 本発明によれば、以下の架橋剤、架橋フルオロエラストマー、及びフッ素含有芳香族化合物等が提供される。

1. 下記式（1）で表わされる化合物からなる架橋剤。

[化1]

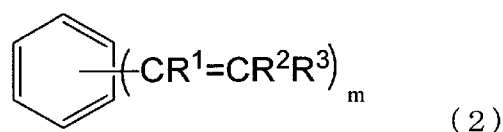


（式（1）中、R¹, R², R³はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、

アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。
 複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。
 複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも
 1 つは水素原子であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも 1 つはフッ素原子又はフ
 ッ素原子を含む基である。 m は 2～6 の整数であり、 l は 0～2 の整数であ
 る。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

2. 前記式 (1) で表わされる化合物が、下記式 (2) で表わされる化合物
 である 1 記載の架橋剤。

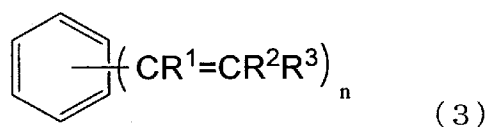
[化2]



(式 (2) 中、 R^1 , R^2 , R^3 , m は式 (1) と同じである。ベンゼン環の水
 素は置換されていてもよい。)

3. 下記式 (3) で表わされる構造を 2 以上有する化合物からなる架橋剤。

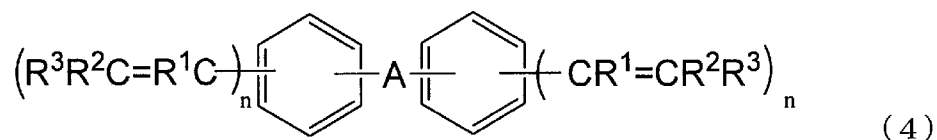
[化3]



(式 (3) 中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、
 アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。
 複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。
 複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも
 1 つは水素原子であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも 1 つはフッ素原子又はフ
 ッ素原子を含む基である。 n は、それぞれ、1～5 の整数である。ベンゼン
 環の水素は置換されていてもよい。)

4. 前記式 (3) で表わされる構造を 2 以上有する化合物が、下記式 (4)
 で表わされる化合物である 3 記載の架橋剤。

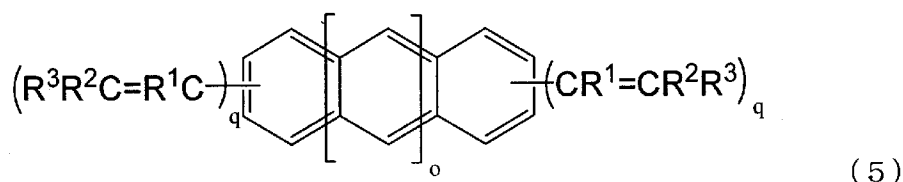
[化4]



(式(4)中、Aは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、ヘテロ原子含有基、直鎖又は分枝のアルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基であり、これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n は式(3)と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

5. 前記式(1)で表わされる化合物、又は前記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式(5)で表わされる化合物である1又は3記載の架橋剤。

[化5]



(式(5)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は式(1)又は(3)と同じである。 o は1又は0であり、 q は、それぞれ、1～4の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

6. R^1 、 R^2 、 R^3 のアリールが、フェニル又はナフチルである1～5のいずれか記載の架橋剤。

7. フルオロエラストマー、架橋開始剤、及び1～6のいずれか記載の架橋剤を含む組成物。

8. 前記フルオロエラストマーが、パーフルオロエラストマー又は一部フッ素化エラストマーである7記載の組成物。

9. 前記架橋剤が、前記フルオロエラストマー100gに対して、0.5～30mmol含まれる7又は8記載の組成物。

10. 前記架橋開始剤が、前記フルオロエラストマー100gに対して、0.3～15mmol含まれる7～9のいずれか記載の組成物。

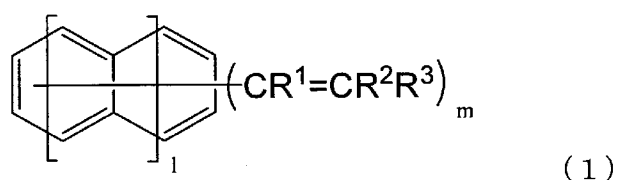
11. 7～10のいずれか記載の組成物を架橋して得られた架橋フルオロエラストマー。

12. 11記載の架橋フルオロエラストマーから得られる成形体。

13. シール材である12記載の成形体。

14. 下記式(1)で表わされる化合物。

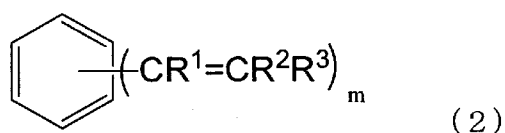
[化6]



(式(1)中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つは水素原子であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。 m は2～6の整数であり、 l は0～2の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

15. 前記式(1)で表わされる化合物が、下記式(2)で表わされる化合物である14記載の化合物。

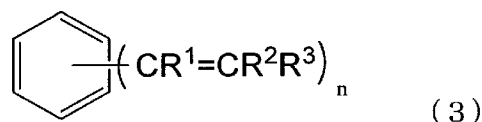
[化7]



(式(2)中、 R^1 , R^2 , R^3 , m は式(1)と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

16. 下記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物。

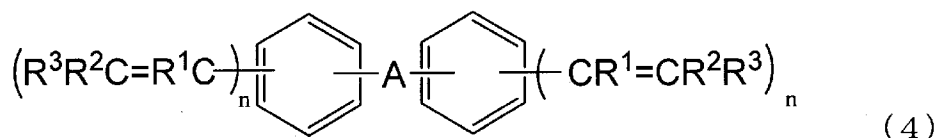
[化8]



(式(3)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは水素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。 n は、それぞれ、1～5の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

17. 前記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式(4)で表わされる化合物である16記載の化合物。

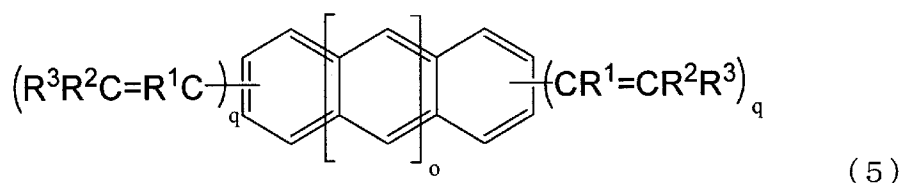
[化9]



(式(4)中、 A は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、ヘテロ原子含有基、直鎖又は分枝のアルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基であり、これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n は式(3)と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

18. 前記式(1)で表わされる化合物、又は前記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式(5)で表わされる化合物である14又は16記載の化合物。

[化10]



(式(5)中、 R^1 , R^2 , R^3 は式(1)又は(3)と同じである。 $\circ$ は1又は0であり、 q は、それぞれ、1～4の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

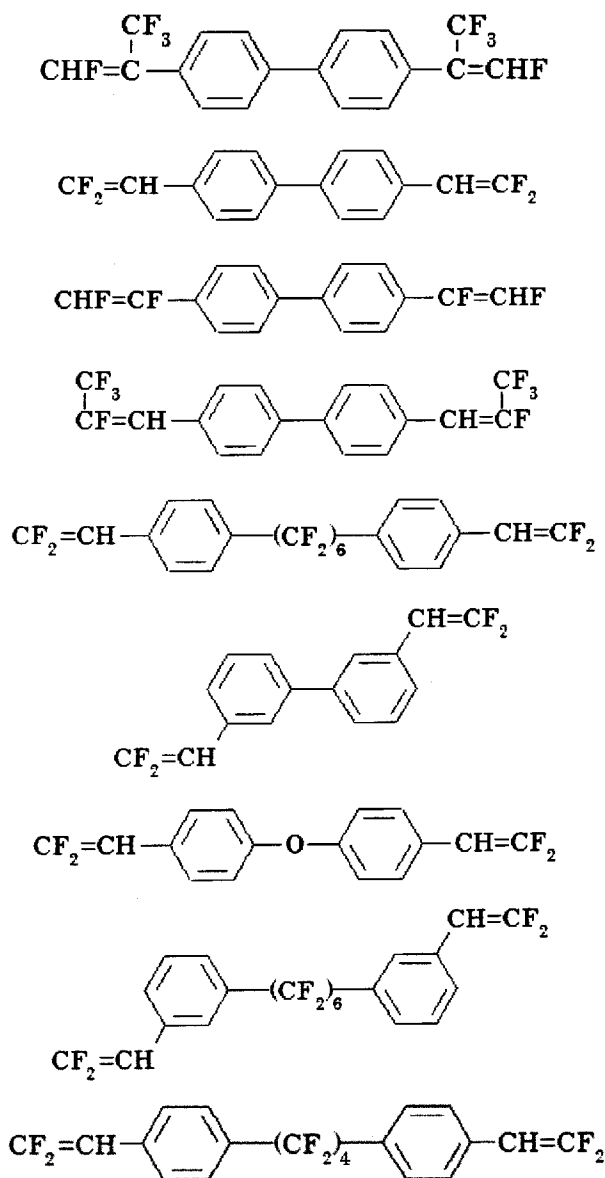
19. 300℃の飽和水蒸気に22時間晒した前後の、パーフルオロカーボン溶液に21～25℃で72時間浸漬し、取り出した後の重量膨潤率の変化率が、70%以下である、架橋フルオロエラストマー。

20. 330℃の大気環境に16時間暴露した前後の重量減少率が7%以下である、架橋フルオロエラストマー。

[0010] また、本発明によれば、以下の化合物が提供される。

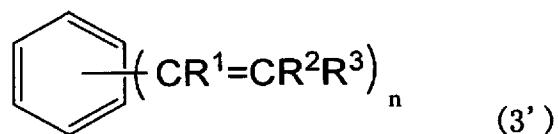
i. 下記式で表される化合物。

[化11]



ii. 下記式 (3') で表わされる構造を2以上有する化合物。

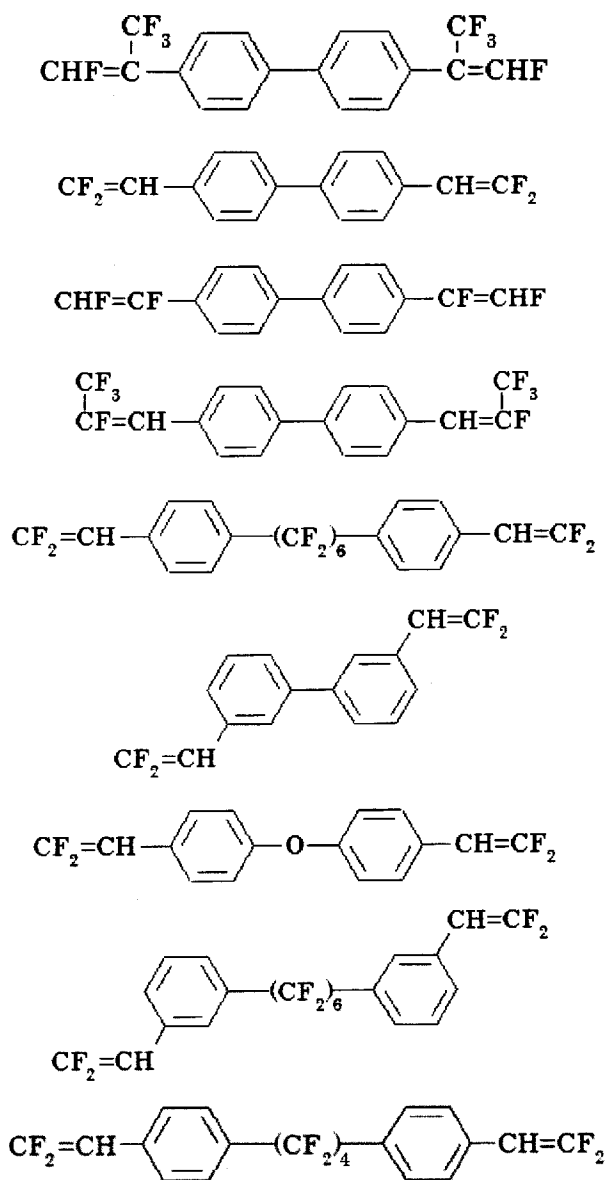
[化12]



(式 (3') 中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である

。複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つは水素原子であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。 n は、それぞれ、1～5の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。ただし、以下の化合物を除く。

[化13]

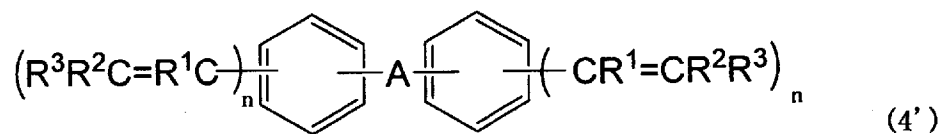


)

iii. 前記式 (3') で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式 (4

') で表わされる化合物であるii記載の化合物。

[化14]



(式(4')中、Aは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、ヘテロ原子含有基、直鎖又は分枝のアルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基であり、これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n は式(3)と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

[0011] 本発明によれば、架橋フルオロエラストマーの耐熱性を改善し得る架橋剤、及び耐熱性が改善された架橋フルオロエラストマーを提供することができる。

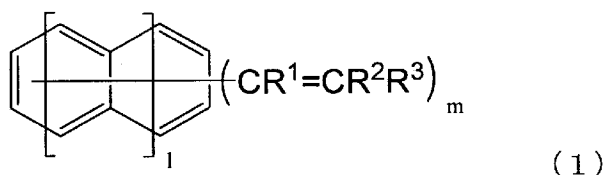
また、本発明によれば、架橋剤として使用できる新規なフッ素含有芳香族化合物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の一実施形態について説明する。尚、本発明は、本実施形態に限られるものではない。

[0013] 本発明の架橋剤の一形態は、下記式(1)で表わされる化合物からなる。

[化15]



[0014] 上記式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。ただし R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは水素原子であり、水素原子ではない R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。フッ素原子を含む基として、例えば、フッ化アルキル基、又はフッ素

原子又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基が挙げられる。

[0015] アルキル基又はフッ化アルキル基のアルキル基は、直鎖でも分枝でもよく、炭素数は好ましくは1～15（より好ましくは炭素数1～6）である。

フッ化アルキル基は、アルキル基が一部又は全部フッ素化されていてよい。好ましくはパーフルオロアルキル基である。

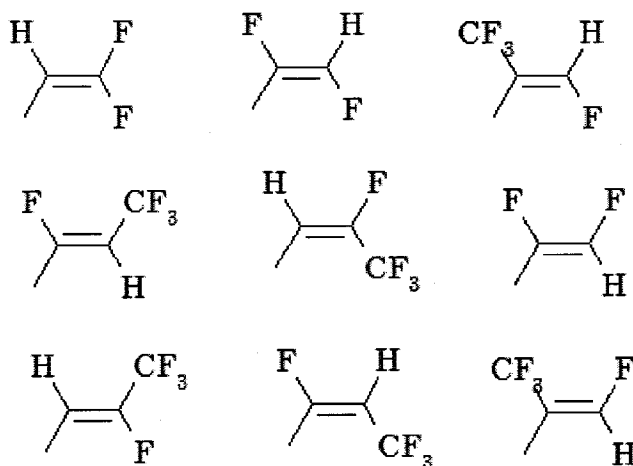
[0016] アリール基の炭素数は好ましくは6～18（より好ましくは炭素数6～12）である。アリール基として、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

アリール基の置換基は、フッ素原子、直鎖又は分枝のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基等であり、これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてよい。直鎖又は分枝のアルキル基の炭素数は好ましくは1～15（より好ましくは炭素数1～6）である。シクロアルキル基の炭素数は好ましくは3～8（より好ましくは炭素数3～6）である。アリール基の炭素数は好ましくは6～18（より好ましくは炭素数6～12）である。

[0017] R^1 , R^2 , R^3 は好ましくはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又はフッ化アルキル基である。

[0018] $-CR^1=CR^2R^3$ （含フッ素置換ビニル基）として以下の基を例示できる。m個の $-CR^1=CR^2R^3$ は同じでも異なってもよい。

[化16]

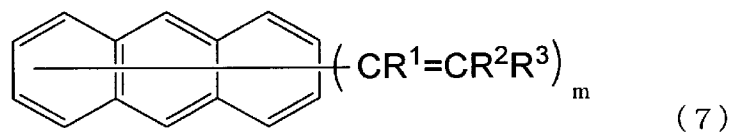
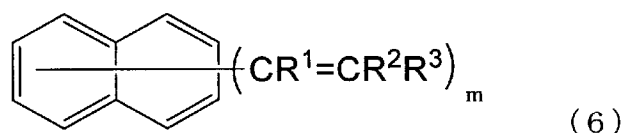
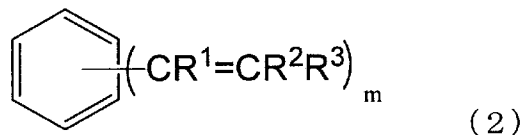


[0019] 上記式(1)中、mは2, 3, 4, 5, 又は6であり、好ましくは2である。

上記式（１）中、 l は 0, 1 又は 2 である。好ましくは 0 である。

[0020] 前記式（１）で表わされる化合物としては、下記式（２）、（６）及び（７）で表わされる化合物が挙げられる。

[化17]

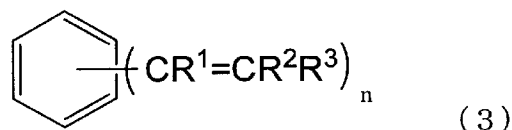


[0021] 上記式（２）、（６）、（７）中、 R^1 , R^2 , R^3 , m は上記と同様である。

[0022] 上記式（２）中、 m が 2 である場合、2 つの $-CR^1=CR^2R^3$ は、オルト位、メタ位又はパラ位のいずれであってもよいが、パラ位であることが好ましい。

[0023] 本発明の架橋剤の他の形態としては、下記式（３）で表わされる構造を 2 以上有する化合物からなる。この化合物において、式（３）に含まれるベンゼン環は、他の基又は環と結合してもよく、他の環と縮合していてもよい。

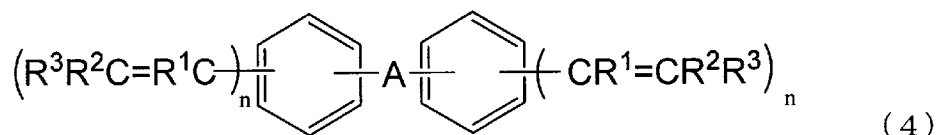
[化18]



[0024] 上記式（３）中、 R^1 , R^2 , R^3 は式（１）と同じである。 n は、それぞれ、1, 2, 3, 4 又は 5 である。

[0025] 前記式（３）で表わされる構造を 2 以上有する化合物のなかで好適なものとしては、下記式（４）で表わされる化合物が挙げられる。

[化19]



[0026] 式(4)中、Aは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、ヘテロ原子含有基、直鎖又は分枝のアルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基であり、これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基がフッ素化される。

直鎖又は分枝のアルキレン基の炭素数は好ましくは1~15(より好ましくは炭素数1~6)である。シクロアルキレン基の炭素数は好ましくは3~8(より好ましくは炭素数3~6)である。アリーレン基の炭素数は好ましくは炭素数が6~18(より好ましくは炭素数6~12)である。

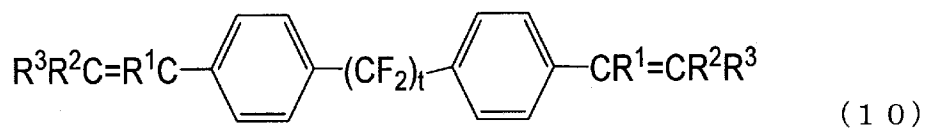
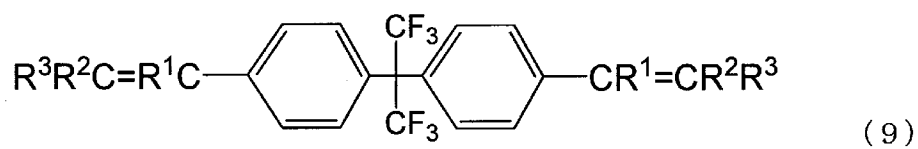
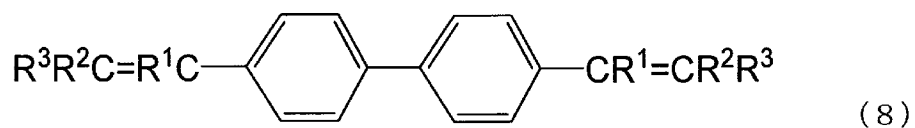
[0027] 前記アルキレン基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が例示できる。前記アリーレン基として、フェニレン、ナフタレニレン等が例示できる。

[0028] 上記式(4)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n は前記と同様である、

上記式(4)中、 n が1である場合、Aと $-\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ は、オルト位、メタ位又はパラ位のいずれであってもよいが、パラ位であることが好ましく、Aと2つの $-\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ が、ともにパラ位であることがより好ましい。

[0029] 前記式(4)で表わされる化合物の具体例として、下記式(8)~(10)で表わされる化合物が挙げられる。

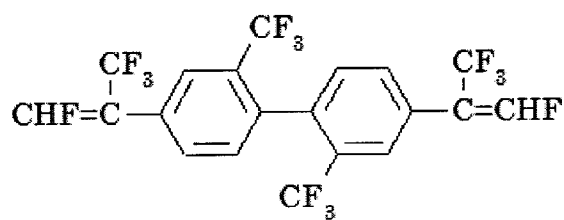
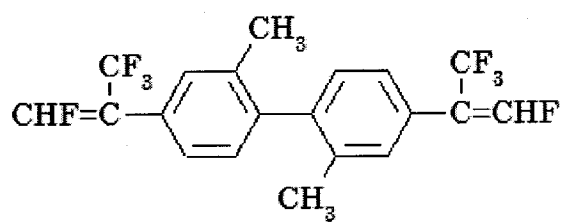
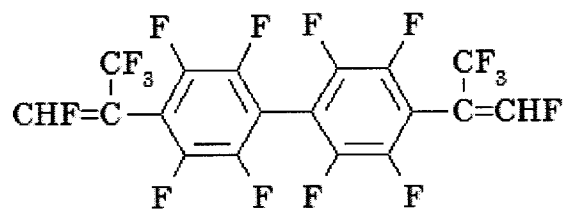
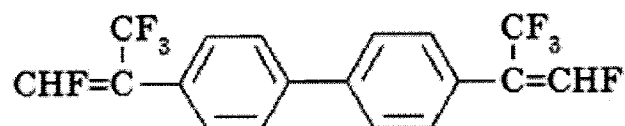
[化20]



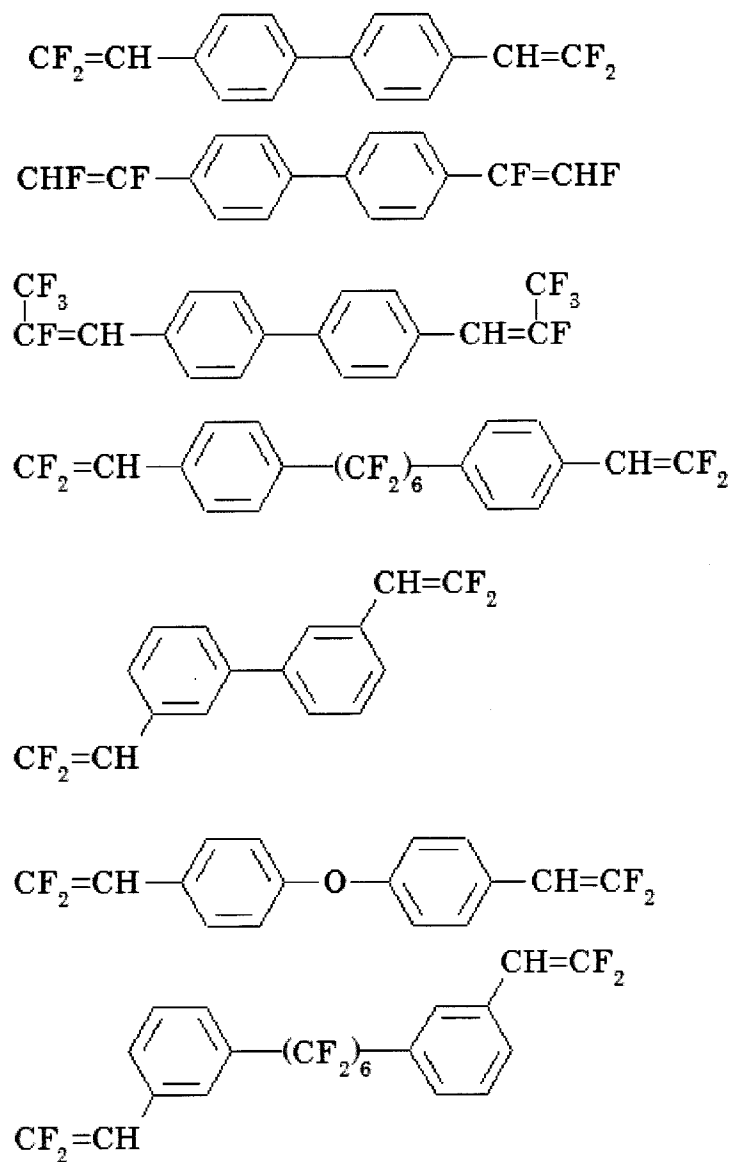
上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は前記と同様である。 t は好ましくは1～15（より好ましくは炭素数1～6）である。

[0030] 上記式（3）で表わされる化合物の具体例として、以下のような化合物（架橋剤）が挙げられる。

[化21]

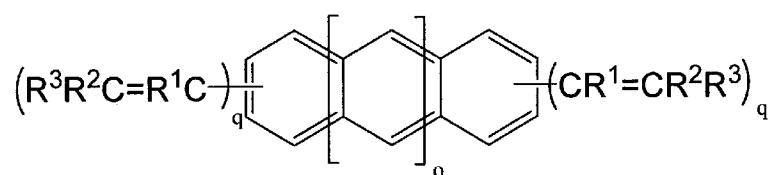


[化22]



[0031] また、前記式（１）で表わされる化合物、又は前記式（３）で表わされる構造を２以上有する化合物として、下記式（５）で表わされる化合物が挙げられる。

[化23]



(5)

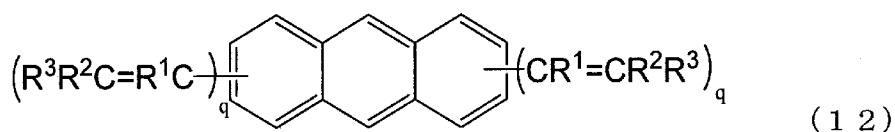
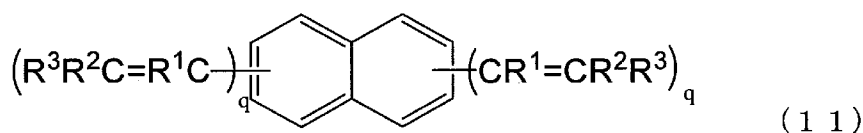
[0032] 上記式(5)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同じである。

上記式(5)中、 α は1又は0であり、0であることが好ましい。

上記式(5)中、 q はそれぞれ、1、2、3、4である。

[0033] 前記式(5)で表わされる化合物の具体例として、下記式(11)で表わされる化合物及び下記式(12)で表わされる化合物が挙げられる。

[化24]



[0034] 上記式(11)、(12)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 q は前記と同様である。

上記式において、 q が共に1のとき、2つの $-CR^1=CR^2R^3$ は互いに最も離れた位置にあると効率的に架橋でき好ましい。

[0035] 上記式(1)～(12)において、ベンゼン環の水素はそれぞれ独立して置換されていてもよい。「ベンゼン環の水素」とは、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格又はアントラセン骨格に置換する水素原子を意味する。置換基は、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、シクロアルキル基、フッ化シクロアルキル基、又は置換又は無置換のアリール基等である。フッ化アルキル基とフッ化シクロアルキル基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。

アルキル基は直鎖でも分枝でもよく、炭素数は好ましくは1～15（より好ましくは炭素数1～6）である。シクロアルキル基の炭素数は好ましくは3～8（より好ましくは炭素数3～6）である。アリール基の炭素数は好ましくは6～18（より好ましくは炭素数6～12）である。アリール基の置換基は前述した R^1 と同じである。

[0036] 前記アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基等が例示できる。前記アリール基として、フェニレン、ナフタレニレン等が例示できる。

[0037] 本発明の組成物は、上記の架橋剤、フルオロエラストマー及び開始剤を含有する。

[0038] 架橋剤は、フルオロエラストマー100gに対して、好ましくは0.5～30mmol、より好ましくは0.5～15mmol、より好ましくは1～13mmol、より好ましくは1～8mmol、さらに好ましくは2.0～7.0mmol添加する。添加量が多い程、耐蒸気性、耐熱性が改善される傾向が有る。ただし多すぎると硬くなる恐れが有る。

[0039] 前記フルオロエラストマーは、パーフルオロエラストマーでもよく、また一部がフッ素化されているエラストマーでもよい。

例えば、以下のモノマー由来の繰返し単位を例示できる。1又は2以上のモノマー由来の繰返し単位を含むことができる。

$\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (ビニリデンフロライド)、

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (テトラフルオロエチレン)、

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (ヘキサフルオロプロピレン)、

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$

[0040] 本発明で用いるフルオロエラストマーは、架橋（硬化）の際のラジカルのアタック部位として、好ましくはヨウ素及び／又は臭素、より好ましくはヨウ素を含む。過酸化物により硬化可能なパーフルオロエラストマーは、例えば特許文献1等に記載されている。

[0041] (パー)フルオロエラストマーは一般に、全ポリマー重量に関して0.001重量%～5重量%、好ましくは0.01重量%～2.5重量%でヨウ素を含む。ヨウ素原子は鎖に沿って及び／又は末端位に存在し得る。

[0042] (パー)フルオロエラストマーは、好ましくは末端位に、エチレンタイプの1つの不飽和を有する(パー)フッ素化オレフィン等のコポリマーから製造される。

モノマーとして以下を例示できる。

・ $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{2f}$ (パー)フルオロアルキルビニルエーテル類 (P

AVE)

(式中、 R_{2f} は炭素数1～6の(パー)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル又はペンタフルオロプロピルである)

・ $CF_2=CFOX$ 。(パー)フルオロオキシアルキルビニルエーテル類

(式中、 X は1以上のエーテル基を含む炭素数1～12の(パー)フルオロオキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシプロピルである)

・ $CFX_2=CX_2OCF_2OR'_{f}$ (I-B)

(式中、 R'_{f} は、炭素数2～6の直鎖又は分枝(パー)フルオロアルキル、炭素数5, 6の環状(パー)フルオロアルキル、又は酸素原子1～3個を含む炭素数2～6の直鎖又は分枝(パー)フルオロオキシアルキルであり、 X_2 はF又はHである)

[0043] 式(I-B)の(パー)フルオロビニルエーテル類は、好ましくは、以下の式で表わされる。

$CFX_2=CX_2OCF_2OCF_2CF_2Y$ (II-B)

(式中、 Y はF又は OCF_3 であり、 X_2 は上記で定義した通りである。)

[0044] 下記式のパーフルオロビニルエーテル類がより好ましい。

$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (MOVE 1)

$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (MOVE 2)

[0045] 好ましいモノマー組成物として、以下を例示できる。

テトラフルオロエチレン(TFE) 50～85モル%、PAVE 15～50モル% ;

TFE 50～85モル%、MOVE 15～50モル%。

[0046] フルオロエラストマーは、ビニリデンフルオライド由来のユニット、塩素及び／又は臭素を含んでもよい炭素数3～8のフルオロオレフィン類、炭素数3～8の非フッ化オレフィン類を含むこともできる。

[0047] 架橋開始剤は、通常使用されるものを使用できる。例えば、過酸化物、アゾ化合物等を例示できる。

[0048] 架橋開始剤は、フルオロエラストマー 100 g に対して、好ましくは 0.3 ~ 3.5 mmol、より好ましくは 1 ~ 1.5 mmol、さらに好ましくは 1.5 ~ 10 mmol 添加する。添加量が多いほど、耐蒸気性、耐熱性が改善される傾向がある。ただし多すぎるとスコーチや発泡する恐れがある。

[0049] 上記組成物は、架橋補助剤を含んでいてもよい。

架橋補助剤としては、酸化亜鉛、活性アルミナ、酸化マグネシウム、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、アミン等が挙げられる。架橋補助剤を含むことにより、架橋効率、耐熱性を向上できる。架橋補助剤は、フルオロエラストマー 100 g に対して、通常 0.1 ~ 10 g 添加する。

[0050] 上記フルオロエラストマー組成物には、機械的強度を高める目的で充填剤を配合することができる。充填剤は、本発明の効果を損なわない限り、エラストマーの充填剤として一般的に知られているものを使用できる。例えば、カーボンプラック、シリカ、硫酸バリウム、二酸化チタン、半晶質フルオロポリマー、パーフルオロポリマー等が挙げられる。

[0051] また、必要に応じて、増粘剤、顔料、カップリング剤、酸化防止剤、安定剤等を適量配合することも可能である。

[0052] 本発明の組成物を架橋させて、架橋フルオロエラストマーが得られる。

一段階加熱の場合は、架橋条件は、100 ~ 250℃で10分~5時間加熱するのが好ましい。

二段階加熱の場合は、通常、一次架橋として、金型に原料を入れプレス加工しながら架橋する。1次架橋は、例えば、150 ~ 200℃で5 ~ 60分加熱する。その後、金型から外して、2次架橋する。2次架橋は、例えば、150 ~ 300℃で1 ~ 100時間加熱する。架橋は電気炉等を用いて行うことができる。2次架橋で熱履歴を与えることにより、使用中の変形等を防ぐことができる。

[0053] 架橋は、不活性ガス雰囲気又は大気中で行ってよい。

不活性ガスとして、窒素、ヘリウム、アルゴン等を用いることができ、窒素が好ましい。不活性ガス雰囲気下において、酸素濃度は、好ましくは、1

0 ppm以下、より好ましくは、5 ppm以下である。

[0054] 上記の製法で得られる架橋フルオロエラストマーは、シール材として使用でき、ガスケット又はシールリング等の成形体にして使用できる。

[0055] 上記の製法によれば、実施例に記載の方法で測定した、300℃の飽和水蒸気に22時間晒す前後の重量膨潤変化率が、70%以下である成形体を得られる。重量膨潤変化率は好ましくは65%以下、より好ましくは55%以下である。

[0056] また、上記の架橋フルオロエラストマー（成形体）は、330℃の環境に16時間暴露した前後の重量減少率（耐熱性）が、好ましくは7%以下、より好ましくは5%以下である。

実施例

[0057] 実施例 1

[化合物 1 の合成]

以下の手順によって化合物 1 を合成した。

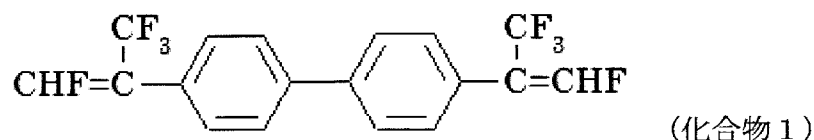
攪拌機を具備した500 mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、4'-ジブロモビフェニル（5.85 g, 18.8 mmol）とテトラヒドロフラン（200 mL）を仕込み、-78℃下で攪拌しながら、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液（1, 6 M, 25.8 mL, 41.3 mmol）をゆっくり滴下した。次いで、トリフルオロ酢酸エチル（11.73 g, 82.5 mmol）をゆっくり滴下し、0℃まで昇温し、塩酸水溶液を加えて、有機層を分取した。得られた有機層を20%食塩水（50 mL×3回）で水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後に、ろ液を減圧濃縮した。得られた濃縮物をヘキサンで洗浄し、淡黄色固体の4, 4'-ビス（トリフルオロアセチル）ビフェニルを6.17 g得た。

[0058] 次いで、攪拌機を具備した300 mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下でトリフェニルホスフィン（26.5 g, 101.0 mmol）とテトラヒドロフラン（40 mL）を仕込み攪拌しながら、0℃下でフルオロトリブロメタン（19.2 g, 70.9 mmol）を溶かしたテトラヒドロフラン溶

液（20 mL）をゆっくり滴下し、次いで4, 4'-ビス（トリフルオロアセチル）ビフェニル（6.13 g, 17.7 mmol）を溶かしたテトラヒドロフラン溶液（40 mL）を滴下し、室温で5時間攪拌した。攪拌後、ヘキサン（100 mL）を加え、析出固体を分離し、ろ液を20%食塩水（100 mL×3回）で水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後に、ろ液を減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、黄色固体の4, 4'-ビス（1-トリフルオロメチル-2-フルオロ-2-ブロモビニル）ビフェニルを7.30 g得た。

[0059] 次いで、攪拌機を具備した300 mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で前述の4, 4'-ビス（1-トリフルオロメチル-2-フルオロ-2-ブロモビニル）ビフェニル（6.23 g, 11.6 mmol）とテトラヒドロフラン（120 mL）を仕込み攪拌しながら、 -78°C ～ -55°C 下でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液（1, 6 M, 15.7 mL, 25.1 mmol）を滴下した。次いで、水（3.0 g）を加えて室温まで昇温した後、有機層を20%食塩水（20 mL×3回）で水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後に、ろ液を減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、淡黄色オイル状の4, 4'-ビス（1-トリフルオロメチル-2-フルオロビニル）ビフェニル（化合物1）を1.10 g得た（単離収率=15%）。

[化25]



[0060] 得られた化合物は室温で液状であった。

また、得られた化合物について、GC-MS、 ^1H -NMR及び ^{19}F -NMRの測定を行った。結果を以下に示す。これらの結果より、化合物1は3種の異性体（E-E、E-Z、Z-Z）の混合物であることが分かった。混合比は、E-E : E-Z : Z-Z = 29 : 53 : 18であった。

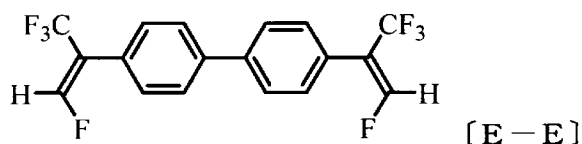
[0061] 測定に用いた装置は以下の通りである。

GC-MS : 島津製作所製 GCMS-QP2010Plus

^1H -NMR、 ^{19}F -NMR : BRUKER社製 AVANCE II 400

[0062] GC-MS (m/z) : 377 (M^+-1), 358, 338, 309, 287, 269, 238, 220, 189

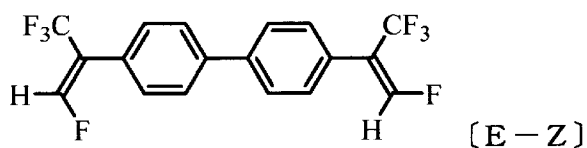
[0063] [化26]



^1H -NMR (Acetone- d_6 , 400MHz) ; 7.37 ppm (d, 2H), 7.52-7.57 ppm (m, 4H, Ar-H), 7.79-7.85 ppm (m, 4H, Ar-H)

^{19}F -NMR (Acetone- d_6 , 376MHz) ; -111.1 ppm (ddd, 2F), -57.6 ppm (d, 6F, CF_3)

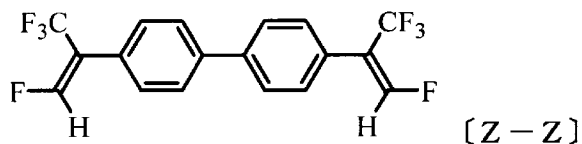
[0064] [化27]



^1H -NMR (Acetone- d_6 , 400MHz) ; 7.37 ppm (d, 1H), 7.52-7.57 ppm (m, 4H, Ar-H), 7.70 ppm (d, 1H), 7.79-7.85 ppm (m, 4H, Ar-H)

^{19}F -NMR (Acetone- d_6 , 376MHz) ; -121.9 ppm (ddd, 1F), -111.1 ppm (ddd, 1F), -61.6 ppm (d, 3F, CF_3), -57.6 ppm (d, 3F, CF_3)

[0065] [化28]



$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 , 400MHz) ; 7.52–7.57 ppm (m, 4H, Ar-H), 7.70 ppm (d, 2H), 7.79–7.85 ppm (m, 4H, Ar-H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (Acetone- d_6 , 376MHz) ; –121.9 ppm (ddd, 2F), –61.6 ppm (d, 6F, CF_3)

[0066] [化合物1の評価]

以下の成分を混合して組成物を調製した。

- ・フルオロエラストマー（ソルベイ社製、テクノフロンPFR94）：100g
- ・受酸剤（日本アエロジル社製、アエロジルR972）：1.0g
- ・開始剤（日本油脂株式会社製、パークミルD）：2.6mmol
- ・架橋剤（化合物1）：6.1mmol

[0067] 上記の組成物を架橋させて架橋フルオロエラストマー（成形体）を製造した。架橋条件は、一次架橋が190℃で30分、二次架橋が290℃で8時間とした。

[0068] 得られた成形体について以下の評価を行った。

(1) 耐熱性

得られた成形体を330℃の大気環境に16時間暴露した前後の重量減少率を測定した。また、外観の変化を観察した。結果を表1に示す。

[0069] (2) 重量膨潤変化率（耐蒸気試験）

下記の方法により重量膨潤変化率を測定した。また、耐蒸気試験による外観の変化を観察した。結果を表2に示す。

(i) 重量膨潤率の測定

短冊状（長さ20mm、幅10mm、厚さ1mm）の成形体について、耐蒸気試験（300℃）前の重量膨潤率を測定する。

成形体を、パーフルオロカーボン溶液（フロリナートFC-3283（スリーエムジャパン社製））に、室温（21～25℃）で、72時間浸漬させ、浸漬前後の重量膨潤率を、以下の式により、計算にて求める。

[数1]

$$\text{重量膨潤率}[\%] = \frac{(\text{浸漬後の重量}) - (\text{浸漬前の重量})}{(\text{浸漬前の重量})} \times 100$$

[0070] (ii) 耐蒸気試験 (300℃)

続いて、成形体について、耐蒸気試験 (300℃) を行う。

成形体を、300℃の飽和水蒸気に22時間晒す。

[0071] (iii) 耐蒸気試験 (300℃) 後の重量膨潤率の測定

上記耐蒸気試験 (300℃) 後の成形体を、(i)と同様に、パーフルオロカーボン溶液に、室温 (21～25℃) で72時間浸漬し、耐蒸気試験 (300℃) 後の重量膨潤率を測定する。

[0072] 耐蒸気試験 (300℃) 前後における変化率 (%) を、(耐蒸気試験前の重量膨潤率) 及び (耐蒸気試験後の重量膨潤率) を用いて、以下の式により算出する。

[数2]

$$\text{変化率}[\%] = \frac{(\text{耐蒸気試験後の重量膨潤率}) - (\text{耐蒸気試験前の重量膨潤率})}{(\text{耐蒸気試験前の重量膨潤率})} \times 100$$

[0073] 実施例2

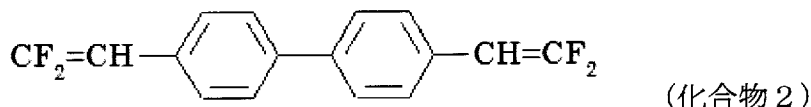
[化合物2の合成]

以下の手順によって化合物2を合成した。

攪拌機を具備した2L四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で4, 4'-ビフェニルジカルボアルデヒド (63.3g, 0.30mol) と亜鉛粉末 (59.2g, 0.90mol)、トリフェニルホスフィン (315.8g, 1.20mol)、N, N-ジメチルアセトアミド (600mL) を仕込み、室温～40℃下で攪拌しながら、ジフルオロジブロモメタン (221.2g, 1.05mol) をゆっくりフィードした。室温で一晩攪拌後、ヘキサン (1L×3回) で抽出し、得られたヘキサン層を20%食塩水 (200mL×3回) で水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後に減圧濃縮した。得られ

た濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、白色固体の4, 4'-ビス(2, 2-ジフルオロビニル)ビフェニル(化合物2)を33.5 g得た(単離収率=40%)。

[化29]



[0074] 得られた化合物の融点は88~90℃であった。また、実施例1と同様にGC-MS、¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定を行った。結果を以下に示す。

[0075] GC-MS (m/z) : 278 (M⁺), 256, 227, 207, 139, 89

¹H-NMR (Acetone-d₆, 400MHz) ; 5.30 ppm (dd, 2H), 7.38 ppm (d, 4H, Ar-H), 7.55 ppm (d, 4H, Ar-H)

¹⁹F-NMR (Acetone-d₆, 376MHz) ; -84.3 ppm (d, 2F), -82.4 ppm (dd, 2F)

[0076] [化合物2の評価]

架橋剤として化合物1の代わりに化合物2を用いた他は実施例1と同様にして組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表1, 2に示す。

[0077] 実施例3

[化合物3の合成]

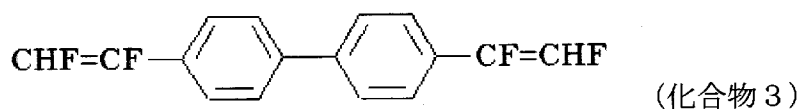
以下の手順によって化合物3を合成した。

攪拌機を具備した50 mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で塩化亜鉛(1.57 g, 11.5 mmol)とテトラヒドロフラン(20 mL)を仕込み、-20℃下にて1, 1, 1, 3-テトラフルオロエタン(1.78 g, 17.4 mmol)をフィードし、次いで、リチウムジイソプロピルアミドのn-ヘキサン-テトラヒドロフラン溶液(1, 0M, 21.4 mL, 23.4 mmol)を滴下した。次いで、4, 4'-ジヨードビフェニル(1.

3.3 g, 3.3 mmol) とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0.13 g, 0.11 mmol) を加え、室温で一晩撹拌した。その後、溶媒を留去し、得られた濃縮物をシリカゲル処理し、反応混合物を得た。

[0078] 次に、撹拌機を具備した 25 mL 三口フラスコに、前述の反応混合物とテトラヒドロフラン (10 mL) を仕込み、0～5℃下で撹拌しながら、水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムナトリウムの約 70% トルエン溶液 (1.21 g, 4.2 mmol) をゆっくり滴下した。室温で一晩撹拌後、塩酸水溶液でクエンチし、定法の後処理操作により得られた濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、白色固体の 4,4'-ビス (1,2-ジフルオロビニル) ビフェニル (化合物 3) を 0.49 g 得た (単離収率 = 54%)。

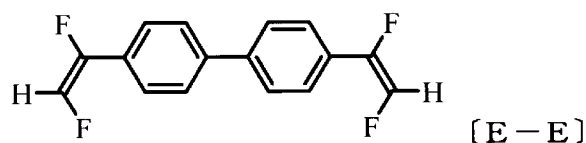
[化30]



[0079] 得られた化合物の融点は 123～128℃であった。また、実施例 1 と同様に GC-MS、¹H-NMR 及び ¹⁹F-NMR の測定を行った。結果を以下に示す。これらの結果より、化合物 3 は 3 種の異性体 (E-E、E-Z、Z-Z) の混合物であることが分かった。混合比は、E-E : E-Z : Z-Z = 34 : 48 : 18 であった。

[0080] GC-MS (m/z) : 278 (M⁺), 256, 238, 139, 75, 61, 45

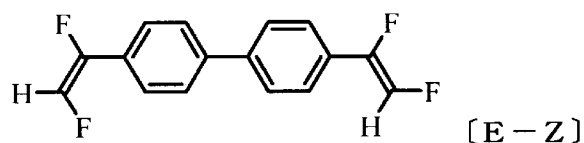
[0081] [化31]



¹H-NMR (Acetone-d₆, 400 MHz) ; 7.72 ppm (dd, 2H), 7.75 ppm (d, 4H, Ar-H), 7.85 ppm (d, 4H, Ar-H)

^{19}F -NMR (Acetone- d_6 , 376 MHz) ; -173.8 ppm (ddd, 2 F), -167.5 ppm (dd, 2 F)

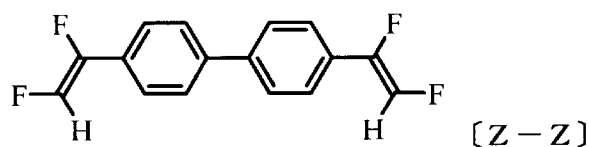
[0082] [化32]



^1H -NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz) ; 7.48 ppm (dd, 1 H), 7.62 ppm (d, 2 H, Ar-H), 7.70 ppm (dd, 1 H), 7.72-7.85 ppm (m, 6 H, Ar-H)

^{19}F -NMR (Acetone- d_6 , 376 MHz) ; -173.8 ppm (ddd, 1 F), -167.5 ppm (dd, 1 F), -164.8 ppm (dd, 1 F), -145.1 ppm (d, 1 F)

[0083] [化33]



^1H -NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz) ; 7.43 ppm (dd, 2 H), 7.47 ppm (d, 4 H, Ar-H), 7.62 ppm (d, 4 H, Ar-H)

^{19}F -NMR (Acetone- d_6 , 376 MHz) ; -164.9 ppm (dd, 2 F), -145.1 ppm (d, 2 F)

[0084] [化合物3の評価]

架橋剤として化合物1の代わりに化合物3を用いた他は実施例1と同様にして、組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表1, 2に示す。

[0085] 実施例4

[化合物4の合成]

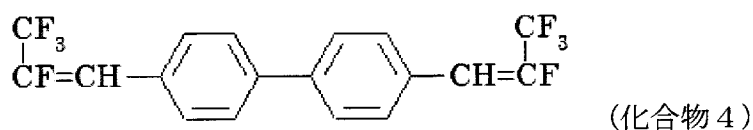
以下の手順によって化合物4を合成した。

攪拌機を具備した200 mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下でテトラヒ

ドロフラン（50 mL）と1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（4. 7 g, 46. 8 mmol）を仕込み、 -78°C 下でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液（1. 6 M, 50 mL, 80. 7 mmol）をゆっくり滴下し、次いで、4, 4'-ビフェニルジカルボアルデヒド（2. 43 g, 11. 5 mmol）を溶かしたテトラヒドロフラン溶液（50 mL）を滴下した。更に、 0°C で水（0. 5 mL）を加え、溶媒を留去し、反応混合物を得た。

[0086] 次いで、攪拌機を具備した500 mLテフロン（登録商標）反応器に、クロロホルム（45 mL）とポリフッ化水素ピリジニウム塩（38. 5 g, 103. 9 mmol）を仕込み、 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下で攪拌しながら、前述の反応混合物を溶かしたクロロホルム溶液（40 mL）をゆっくり滴下した。室温で3時間攪拌後、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、得られた有機層を減圧濃縮し、得られた濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、白色固体の4, 4'-ビス（2-トリフルオロメチル-2-フルオロビニル）ビフェニル（化合物4）を3. 65 g得た（単離収率=84%）。

[化34]



[0087] 得られた化合物の融点は $156\sim 158^{\circ}\text{C}$ であった。また、実施例1と同様にGC-MS、 ^1H -NMR及び ^{19}F -NMRの測定を行った。結果を以下に示す。

[0088] GC-MS (m/z) : 374 (M^+), 354, 295, 263, 227, 155, 111, 109, 91

^1H -NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz) ; 6. 84 ppm (d, 2H), 7. 80 ppm (d, 4H, Ar-H), 7. 83 ppm (d, 4H, Ar-H)

^{19}F -NMR (Acetone- d_6 , 376 MHz) ; -132. 2 ppm

(d d d, 2 F), -70.5 ppm (d, 6 F, CF_3)

[0089] [化合物4の評価]

架橋剤として化合物1の代わりに化合物4を用いた他は実施例1と同様にして、組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表1, 2に示す。

[0090] 実施例5

[化合物5の合成]

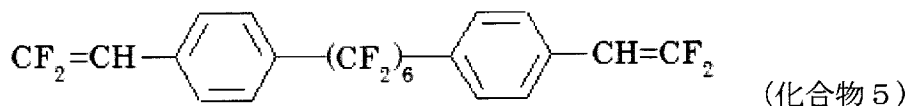
以下の手順によって化合物5を合成した。

攪拌機を具備した500 mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で1, 6-ビス(4-ブromoフェニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサン(11.51 g, 18.8 mmol)とテトラヒドロフラン(370 mL)を仕込み攪拌しながら、 -78°C 下でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.6 M, 26.0 mL, 41.4 mmol)をゆっくり滴下した。次いで、N, N-ジメチルホルムアミド(4.01 g, 54.9 mmol)をゆっくり滴下し、 0°C まで昇温した後、塩酸水溶液を加え、有機層を20%食塩水(100 mL×3回)で水洗し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後に、ろ液を減圧濃縮し、淡黄色固体の1, 6-ビス(4-ホルミルフェニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサンを8.00 g得た。

[0091] 次いで、攪拌機を具備した200 mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で前述の1, 6-ビス(4-ホルミルフェニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサン(5.11 g, 10.0 mmol)と亜鉛粉末(1.96 g, 30.0 mmol)、トリフェニルホスフィン(10.49 g, 40.0 mmol)とN, N-ジメチルアセトアミド(40 mL)を仕込み攪拌しながら、室温から 40°C 下でジフルオロジブromoメタン(7.34 g, 35.0 mmol)を溶かしたN, N-ジメチルアセトアミド溶液(10 mL)をゆっくり滴下し、室温で一晩攪拌した。反応後、ヘキサン(100 mL)を加え、析出固体を分離し、ろ液を20%食塩水(50 mL×3回)で水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後に、ろ

液を減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、白色固体の1, 6-ビス[4-(2, 2-ジフルオロビニル)フェニル]-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサン(化合物5)を1. 73 g得た(単離収率=26%)。

[化35]



[0092] 得られた化合物の融点は68～70℃であった。また、実施例1と同様にGC-MS、¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定を行った。結果を以下に示す。

[0093] GC-MS (m/z) : 578 (M⁺), 559, 220, 189, 169, 138, 119, 99

¹H-NMR (Acetone-d₆, 400MHz) ; 5.77 ppm (dd, 2H), 7.64 ppm (d, 4H, Ar-H), 7.69 ppm (d, 4H, Ar-H)

¹⁹F-NMR (Acetone-d₆, 376MHz) ; -121.7 ppm (s, 4F, CF₂), -121.2 ppm (s, 4F, CF₂), -110.3 ppm (s, 4F, CF₂), -82.7 ppm (d, 2F), -80.9 ppm (dd, 2F)

[0094] [化合物5の評価]

架橋剤として化合物1の代わりに化合物5を用いた他は実施例1と同様にして、組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表1, 2に示す。

[0095] 実施例6

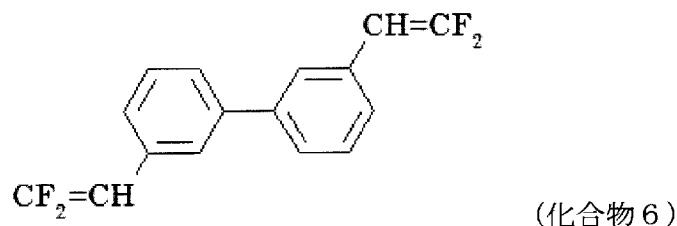
[化合物6の合成]

以下の手順によって化合物6を合成した。

4, 4'-ビフェニルジカルボアルデヒドを3, 3'-ビフェニルジカルボアルデヒドとした以外は、実施例2と同様にして反応を行い、3, 3'-ビス(2, 2-ジフルオロビニル)ビフェニル(化合物6)を合成した。化

合物 6 は淡黄色固体として得られ、単離収率は 36%であった。

[化36]



[0096] 得られた化合物の融点は 29～30℃であった。また、実施例 1 と同様に GC-MS、¹H-NMR 及び ¹⁹F-NMR の測定を行った。結果を以下に示す。

[0097] GC-MS (m/z) : 278 (M⁺) , 256, 227, 207, 139, 89

¹H-NMR (Acetone-d₆, 400MHz) ; 5.68 ppm (dd, 2H) , 7.40-7.68 ppm (m, 8H, Ar-H)

¹⁹F-NMR (Acetone-d₆, 376MHz) ; -86.5 ppm (d, 2F) , -83.5 ppm (dd, 2F)

[0098] [化合物 6 の評価]

架橋剤として化合物 1 の代わりに化合物 6 を用いた他は実施例 1 と同様に、組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表 1, 2 に示す。

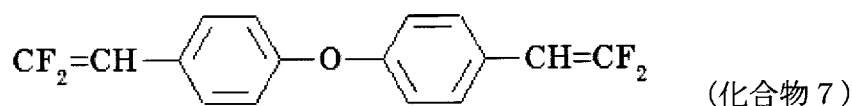
[0099] 実施例 7

[化合物 7 の合成]

以下の手順によって化合物 7 を合成した。

4, 4'-ビフェニルジカルボアルデヒドを 4, 4'-ジホルミルジフェニルエーテルとした以外は、実施例 2 と同様にして反応を行い、4, 4'-ビス(2, 2-ジフルオロビニル)ジフェニルエーテル(化合物 7)を合成した。化合物 7 は白色固体として得られ、単離収率は 35%であった。

[化37]



[0100] 得られた化合物の融点は36℃～38℃であった。また、実施例1と同様にGC-MS、 ^1H -NMR及び ^{19}F -NMRの測定を行った。結果を以下に示す。

[0101] GC-MS (m/z) : 294 (M^+), 265, 245, 196, 156, 127, 119, 99

^1H -NMR (Acetone- d_6 , 400MHz) ; 5.60 ppm (dd, 2H), 7.04 ppm (d, 4H, Ar-H), 7.43 ppm (d, 4H, Ar-H)

^{19}F -NMR (Acetone- d_6 , 376MHz) ; -86.9 ppm (d, 2F), -85.1 ppm (dd, 2F)

[0102] [化合物7の評価]

架橋剤として化合物1の代わりに化合物7を用いた他は実施例1と同様にして、組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表1, 2に示す。

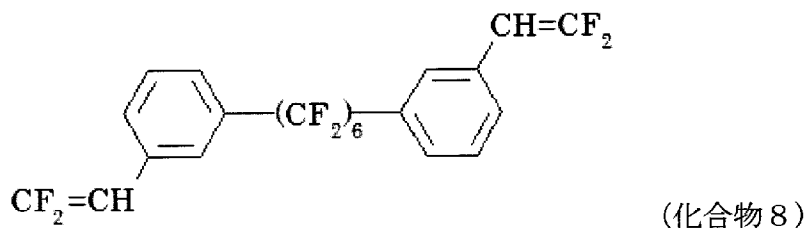
[0103] 実施例8

[化合物8の合成]

以下の手順によって化合物8を合成した。

1, 6-ビス(4-ブロモフェニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサンを1, 6-ビス(3-ブロモフェニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサンとした以外は、実施例5と同様にして反応を行い、1, 6-ビス[3-(2, 2-ジフルオロビニル)フェニル]-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサン(化合物8)を合成した。白色固体として得られた化合物8の単離収率は22%であった。

[化38]



[0104] 得られた化合物の融点は23～25℃であった。また、実施例1と同様にGC-MS、¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定を行った。結果を以下に示す。

[0105] GC-MS (m/z) : 578 (M⁺) , 559, 220, 189, 169, 138, 119, 99

¹H-NMR (Acetone-d₆, 400MHz) ; 5.79 ppm (dd, 2H) , 7.57-7.74 ppm (m, 8H, Ar-H)

¹⁹F-NMR (Acetone-d₆, 376MHz) ; -121.7 ppm (s, 4F, CF₂) , -121.1 ppm (s, 4F, CF₂) , -110.5 ppm (s, 4F, CF₂) , -83.9 ppm (d, 2F) , -82.3 ppm (dd, 2F)

[0106] [化合物8の評価]

架橋剤として化合物1の代わりに化合物8を用いた他は実施例1と同様にして、組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表1, 2に示す。

[0107] 実施例9

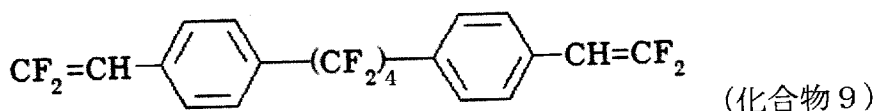
[化合物9の合成]

以下の手順によって化合物9を合成した。

攪拌機を具備した500mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で1, 4-ビス(4-ブromoフェニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブタン(10.24g, 20.0mmol)とテトラヒドロフラン(350mL)を仕込み攪拌しながら、-78℃下でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.6M, 25.6mL, 41mmol)をゆっくり滴下した。次いで、N, N-ジメチルホルムアミド(4.39g, 60.0mmol)をゆっくり滴下し、0℃まで昇温した後、塩酸水溶液を加え、有機層を20%食塩水(100mL×3回)で水洗し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後に、ろ液を減圧濃縮し、淡黄色固体の1, 4-ビス(4-ホルミルフェニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブタンを4.99g得た。

次いで、攪拌機を具備した300mL四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で前述の1,4-ビス(4-ホルミルフェニル)-1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン(4.92g, 12.0mmol)と亜鉛粉末(2.35g, 36.0mmol)、トリフェニルホスフィン(12.59g, 48.0mmol)とN,N-ジメチルアセトアミド(75mL)を仕込み攪拌しながら、室温から40℃下でジフルオロジブロモメタン(8.98g, 42.8mmol)を溶かしたN,N-ジメチルアセトアミド溶液(20mL)をゆっくり滴下し、室温で一晩攪拌した。反応後、ヘキサン(150mL)を加え、析出固体を分離し、ろ液を15%食塩水(50mL×3回)で水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後に、ろ液を減圧濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、白色固体の1,4-ビス[4-(2,2-ジフルオロビニル)フェニル]-1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン(化合物9)を2.12g得た(単離収率=22%)。

[化39]



[0108] 得られた化合物の融点は86～88℃であった。また、実施例1と同様にGC-MS、¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定を行った。結果を以下に示す。

[0109] GC-MS (m/z) : 478 (M⁺), 319, 189, 169, 138, 119, 99

¹H-NMR (Acetone-d₆, 400MHz) ; 5.75 ppm (d, 2H), 7.62 ppm (d, 4H, Ar-H), 7.66 ppm (d, 4H, Ar-H)

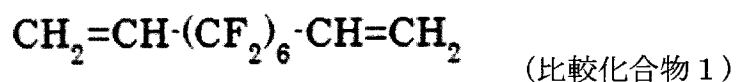
¹⁹F-NMR (Acetone-d₆, 376MHz) ; -121.2 ppm (s, 4F, CF₂), -110.3 ppm (s, 4F, CF₂), -82.

9 ppm (d, 2F), -81.1 ppm (dd, 2F)

[0110] 比較例 1

比較化合物 1 として下記の 1, 6-ジビニル(パーフルオロヘキサン) (東ソー・エフテック社製) を用いた。

[化40]



[0111] [比較化合物 1 の評価]

架橋剤として化合物 1 の代わりに比較化合物 1 を用いた他は実施例 1 と同様にして、組成物及び成形体を調製し、評価した。結果を表 1, 2 に示す。

[0112] [表1]

	耐熱性	
	重量減少率(%)	外観
実施例 1	4.6	やや溶解した
実施例 2	2.6	変化なし
実施例 3	2.8	変化なし
実施例 4	4.9	変化なし
実施例 5	2.3	変化なし
実施例 6	0.9	変化なし
実施例 7	0.9	変化なし
実施例 8	1.4	変化なし
比較例 1	9.5	溶解した

[0113]

[表2]

	重量膨潤率(%)		変化率(%)	外観
	耐蒸気試験前	耐蒸気試験後		
実施例 1	324	417	29	変化なし
実施例 2	139	209	50	変化なし
実施例 3	251	522	108	変化なし
実施例 4	307	541	76	変化なし
実施例 5	171	251	47	変化なし
実施例 6	156	261	67	変化なし
実施例 7	147	217	48	変化なし
実施例 8	201	315	57	変化なし
比較例 1	142	253	78	変化なし

産業上の利用可能性

[0114] 本発明のフッ素含有芳香族化合物又は架橋剤はフルオロエラストマーの架橋剤として使用できる。本発明の架橋フルオロエラストマーは、耐熱性が求められるシール材料として利用できる。

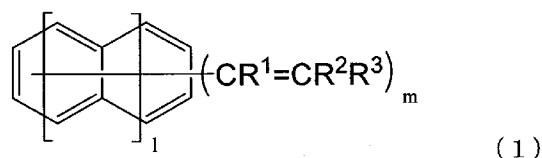
[0115] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献及び本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表わされる化合物からなる架橋剤。

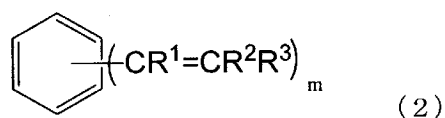
[化41]



（式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは水素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。 m は2～6の整数であり、 1 は0～2の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。）

[請求項2] 前記式（1）で表わされる化合物が、下記式（2）で表わされる化合物である請求項1記載の架橋剤。

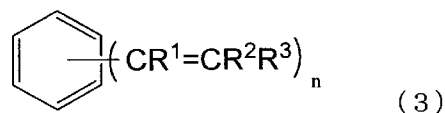
[化42]



（式（2）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m は式（1）と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。）

[請求項3] 下記式（3）で表わされる構造を2以上有する化合物からなる架橋剤。

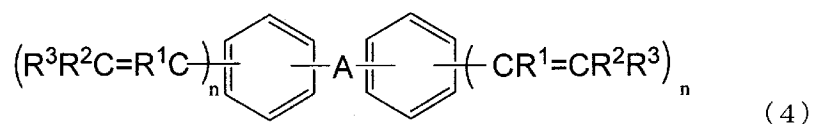
[化43]



(式(3)中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つは水素原子であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。 n は、それぞれ、1～5の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

[請求項4] 前記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式(4)で表わされる化合物である請求項3記載の架橋剤。

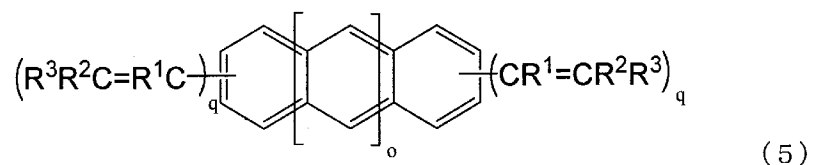
[化44]



(式(4)中、 A は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、ヘテロ原子含有基、直鎖又は分枝のアルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基であり、これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。 R^1 , R^2 , R^3 、 n は式(3)と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

[請求項5] 前記式(1)で表わされる化合物、又は前記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式(5)で表わされる化合物である請求項1又は3記載の架橋剤。

[化45]

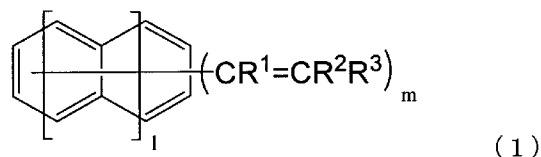


(式(5)中、 R^1 , R^2 , R^3 は式(1)又は(3)と同じである。 o は1又は0であり、 q は、それぞれ、1～4の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

ン環の水素は置換されていてもよい。)

- [請求項6] R^1 , R^2 , R^3 のアリール基が、フェニル又はナフチルである請求項1～5のいずれか記載の架橋剤。
- [請求項7] フルオロエラストマー、架橋開始剤、及び請求項1～6のいずれか記載の架橋剤を含む組成物。
- [請求項8] 前記フルオロエラストマーが、パーフルオロエラストマー又は一部フッ素化エラストマーである請求項7記載の組成物。
- [請求項9] 前記架橋剤が、前記フルオロエラストマー100gに対して、0.5～30mmol含まれる請求項7又は8記載の組成物。
- [請求項10] 前記架橋開始剤が、前記フルオロエラストマー100gに対して、0.3～15mmol含まれる請求項7～9のいずれか記載の組成物。
- [請求項11] 請求項7～10のいずれか記載の組成物を架橋して得られた架橋フルオロエラストマー。
- [請求項12] 請求項11記載の架橋フルオロエラストマーから得られる成形体。
- [請求項13] シール材である請求項12記載の成形体。
- [請求項14] 下記式(1)で表わされる化合物。

[化46]

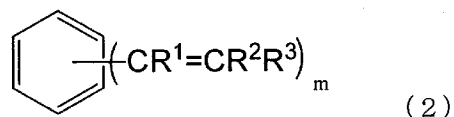


(式(1)中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。複数の R^1 は同じでも異なってもよい。複数の R^2 は同じでも異なってもよい。複数の R^3 は同じでも異なってもよい。ただし R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つは水素原子であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。 m は2～6の整数であり、 l は0～2の整数である。ベンゼン環の水

素は置換されていてもよい。)

[請求項15] 前記式(1)で表わされる化合物が、下記式(2)で表わされる化合物である請求項14記載の化合物。

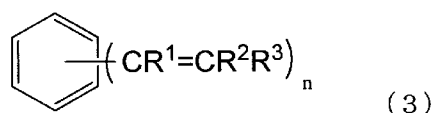
[化47]



(式(2)中、R¹、R²、R³、mは式(1)と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

[請求項16] 下記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物。

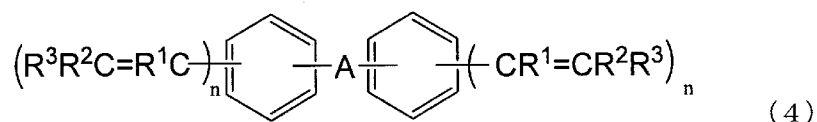
[化48]



(式(3)中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、又は置換又は無置換のアリール基である。複数のR¹は同じでも異なってもよい。複数のR²は同じでも異なってもよい。複数のR³は同じでも異なってもよい。ただしR¹、R²、R³の少なくとも1つは水素原子であり、R¹、R²、R³の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素原子を含む基である。nは、それぞれ、1～5の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

[請求項17] 前記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式(4)で表わされる化合物である請求項16記載の化合物。

[化49]

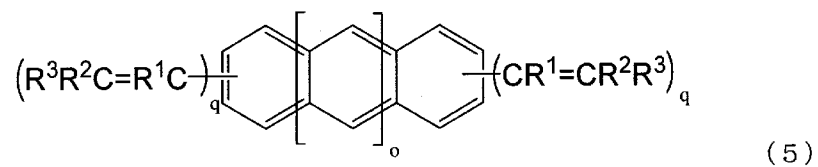


(式(4)中、Aは、単結合、-O-、-S-、ヘテロ原子含有基、

直鎖又は分枝のアルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基であり、これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。
 R^1 , R^2 , R^3 , n は式(3)と同じである。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

[請求項18] 前記式(1)で表わされる化合物、又は前記式(3)で表わされる構造を2以上有する化合物が、下記式(5)で表わされる化合物である請求項14又は16記載の化合物。

[化50]



(式(5)中、 R^1 , R^2 , R^3 は式(1)又は(3)と同じである。
 o は1又は0であり、 q は、それぞれ、1～4の整数である。ベンゼン環の水素は置換されていてもよい。)

[請求項19] 300℃の飽和水蒸気に22時間晒した前後の、パーフルオロカーボン溶液に21～25℃で72時間浸漬し、取り出した後の重量膨潤率の変化率が、70%以下である、架橋フルオロエラストマー。

[請求項20] 330℃の大気環境に16時間暴露した前後の重量減少率が7%以下である、架橋フルオロエラストマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K5/03(2006.01)i, C07C22/08(2006.01)i, C08F14/18(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08L27/12(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)

C08K5/03, C07C22/08, C08F14/18, C08J3/24, C08L27/12

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 55-079331 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 14 June 1980 (14.06.1980), claims; page 2, upper left column, line 3; page 3, upper left column, lines 2 to 3; examples (Family: none)	1, 2, 6, 14, 15 7-13
Y	JP 2006-009010 A (Solvay Solexis S.p.A.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims; examples & US 2005/0282969 A1 claims; examples & EP 1632526 A1 & IT MI20041252 A	7-13

☒ 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

"I" 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
01 October 2015 (01.10.15)

Date of mailing of the international search report
13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 1998/36901 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 27 August 1998 (27.08.1998), claims; examples & JP 4089923 B2 & US 2003/0049399 A1 claims; examples & EP 962311 A1	7-13
Y	WO 1999/50319 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 07 October 1999 (07.10.1999), claims; examples & JP 2008-144180 A & JP 4110736 B & JP 2012-57172 A & JP 2012-211347 A & US 2004/0147698 A1 claims; examples & US 6703461 B1 & EP 1097948 A1 & EP 1840142 A2 & EP 2287213 A1	7-13
X A	JP 2012-119150 A (Sony Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; examples (Family: none)	14,15,18 1,2,5-13
X A	Kohei Shoji et al., Synthesis and FET characteristics of phenylene-vinylene and anthracene-vinylene compounds containing cyano groups, J. Mater. Chem., 2010, 20, p.6472-6478	14,15,18 1,2,5-13
X A	Shinichi Saito et al., Highly Regioselective Cyclotrimerization of 1-Perfluoroalkynynes Catalyzed by Nickel, J. Org. Chem., 2001, 66, p.796-802	14,15 1,2,5-13
X A	Charles R. Davis et al., Stereoselective Preparation of (Z)- α,β -Difluorostyrenes, Tetrahedron Letters, 1996, 37(40), p.7237-7240	14,15 1,2,5-13
X A	Charles R. Davis et al., Stereoselective Preparation of (Z)- α,β -Difluorostyrenes and Stereospecific Conversion to (E)- α,β -Difluoro- β -iodostyrenes, J. Org. Chem., 1997, 62, p.9217-9222	14,15 1,2,5-13
X A	JP 2008-538651 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; compounds 2, 45, 46 & WO 2006/113205 A2 claims; compounds 2, 45, 46 & JP 5155852 B2 & EP 1869720 A2	14,18 1,2,5-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2003/091357 A1 (Sony Corp.), 06 November 2003 (06.11.2003), claims; structural formula (21)-7 & US 2004/0202891 A1 claims; structural formula (21)-7 & US 2006/0051617 A1 & EP 1498465 A1	14,18 1,2,5-13
X A	H. Glowatzki et al., Band Gap Tunable N-Type Molecules for Organic Field Effect Transistors, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, p.11530-11539	14,18 1,2,5-13
P,A	WO 2014/167797 A1 (Nichias Corp.), 16 October 2014 (16.10.2014), claims; examples (Family: none)	1,2,5-15,18
P,A	WO 2015/019581 A1 (Nichias Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), claims; examples (Family: none)	1,2,5-15,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003888

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1, 2, 5-15 and 18

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003888

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

There is no technical feature which is common to claims 1, 14, claims 3, 16, claim 19 and claim 20.

Moreover, a compound represented by formula (1) also does not make a contribution over the prior art in view of the disclosure of D1-D9.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Accordingly, claims are classified into four inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1)

Claims 1, 2 and 5-13 (the parts referring to claim 1)

Claims 14, 15 and 18 (the parts referring to claim 14)

A compound represented by formula (1) and a crosslinking agent that is composed of the compound.

(Invention 2)

Claims 3, 4 and 5-13 (the parts referring to claim 3)

Claims 16, 17 and 18 (the parts referring to claim 16)

A compound having two or more structures represented by formula (3) and a crosslinking agent that is composed of the compound.

Claims 3 and 16 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

(Invention 3)

Claim 19

A crosslinked fluoroelastomer which is characterized in that the change ratio of the swelling ratio by weight after being immersed in a perfluorocarbon solution at 21-25°C for 72 hours and taken out therefrom between before and after exposure to saturated water vapor at 300°C for 22 hours is 70% or less.

Claim 19 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

(Invention 4)

Claim 20

A crosslinked fluoroelastomer which is characterized in that the weight loss rate between before and after exposure to an atmospheric environment at 330°C for 16 hours is 7% or less.

Claim 20 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

D1: JP 55-079331 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 14 June 1980 (14.06.1980)

D2: JP 2012-119150 A (Sony Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012)

D3: J. Mater. Chem., 2010, 20, p.6472-6478

D4: J. Org. Chem., 2001, 66, p.796-802

D5: Tetrahedron Letters, 1996, 37(40), p.7237-7240

D6: J. Org. Chem., 1997, 62, p.9217-9222

D7: JP 2008-538651 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 30 October 2008 (30.10.2008)

D8: WO 2003/091357 A1 (Sony Corp.), 06 November 2003 (06.11.2003)

D9: J. Phys. Chem. C, 2013, 117, p.11530-11539

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08K5/03(2006.01)i, C07C22/08(2006.01)i, C08F14/18(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i,
C08L27/12(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. C08K5/03, C07C22/08, C08F14/18, C08J3/24, C08L27/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/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 請求項の番号
X Y	JP 55-079331 A（徳山曹達株式会社）1980.06.14, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第3行、第3頁左上欄第2行～第3 行、実施例 （ファミリーなし）	1, 2, 6, 14, 15 7-13
Y	JP 2006-009010 A（ソルヴェイ ルクシス エス. ピー. エー.）2006.01.12, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0282969 A1, claims, examples & EP 1632526 A1 & IT MI20041252 A	7-13

☒ 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

0 1 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

安田 周史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 5

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 請求項の番号
Y	WO 1998/36901 A1 (ダイキン工業株式会社) 1998.08.27, 特許請求の範囲、実施例 & JP 4089923 B2 & US 2003/0049399 A1, claims, examples & EP 962311 A1	7-13
Y	WO 1999/50319 A1 (ダイキン工業株式会社) 1999.10.07, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2008-144180 A & JP 4110736 B & JP 2012-57172 A & JP 2012-211347 A & US 2004/0147698 A1, claims, examples & US 6703461 B1 & EP 1097948 A1 & EP 1840142 A2 & EP 2287213 A1	7-13
X A	JP 2012-119150 A (ソニー株式会社) 2012.06.21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14, 15, 18 1, 2, 5-13
X A	Kohei Shoji et al., Synthesis and FET characteristics of phenylene-vinylene and anthracene-vinylene compounds containing cyano groups, J. Mater. Chem., 2010, 20, p.6472-6478	14, 15, 18 1, 2, 5-13
X A	Shinichi Saito et al., Highly Regioselective Cyclotrimerization of 1-Perfluoroalkynynes Catalyzed by Nickel, J. Org. Chem., 2001, 66, p.796-802	14, 15 1, 2, 5-13
X A	Charles R. Davis et al., Stereoselective Preparation of (Z)- α , β -Difluorostyrenes, Tetrahedron Letters, 1996, 37(40), p.7237-7240	14, 15 1, 2, 5-13
X A	Charles R. Davis et al., Stereoselective Preparation of (Z)- α , β -Difluorostyrenes and Stereospecific Conversion to (E)- α , β -Difluoro- β -iodostyrenes, J. Org. Chem., 1997, 62, p.9217-9222	14, 15 1, 2, 5-13
X A	JP 2008-538651 A (イー・アイ・テクノロジー・システム・アント・カンパニー) 2008.10.30, 特許請求の範囲、化合物 2, 45, 46 & WO 2006/113205 A2, claims, Compound 2, 45, 46 & JP 5155852 B2 & EP 1869720 A2	14, 18 1, 2, 5-13

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 請求項の番号
X A	WO 2003/091357 A1 (ソニー株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲、構造式 (21) - 7 & US 2004/0202891 A1, claims, structural formulas (21)-7 & US 2006/0051617 A1 & EP 1498465 A1	14, 18 1, 2, 5-13
X A	H. Glowatzki et al., Band Gap Tunable N-Type Molecules for Organic Field Effect Transistors, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, p.11530-11539	14, 18 1, 2, 5-13
P, A	WO 2014/167797 A1 (ニチアス株式会社) 2014. 10. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5-15, 18
P, A	WO 2015/019581 A1 (ニチアス株式会社) 2015. 02. 12, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5-15, 18

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1, 2, 5 - 15, 18

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1, 14、請求項 3, 16、請求項 19、請求項 20 には、共通の技術的特徴が存在しない。なお、式 (1) で表される化合物も、D1-D9 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 4 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1, 2, 5-13 (請求項 1 を引用する部分)
請求項 14, 15, 18 (請求項 14 を引用する部分)
[式 (1) で表される化合物、該化合物からなる架橋剤]。

(発明 2) 請求項 3, 4, 5-13 (請求項 3 を引用する部分)
請求項 16, 17, 18 (請求項 16 を引用する部分)
[式 (3) で表される構造を 2 以上有する化合物、該化合物からなる架橋剤]。
請求項 3, 16 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

(発明 3) 請求項 19
[300℃の飽和水蒸気に 22 時間晒した前後の、パーフルオロカーボン溶液に 21~25℃で 72 時間浸漬し、取り出した後の重量膨潤率の変化率が、70%以下である、架橋フルオロエラストマー]。
請求項 19 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

(発明 4) 請求項 20
[330℃の大気環境に 16 時間暴露した前後の重量減少率が 7%以下である、架橋フルオロエラストマー]。
請求項 20 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

- D1 : JP 55-079331 A (徳山曹達株式会社) 1980.06.14
D2 : JP 2012-119150 A (ソニー株式会社) 2012.06.21
D3 : J. Mater. Chem., 2010, 20, p.6472-6478
D4 : J. Org. Chem., 2001, 66, p.796-802
D5 : Tetrahedron Letters, 1996, 37(40), p.7237-7240
D6 : J. Org. Chem., 1997, 62, p.9217-9222
D7 : JP 2008-538651 A (イー・アイ・デュポント・ドゥ・ヌーヴ・カンパニー) 2008.10.30
D8 : WO 2003/091357 A1 (ソニー株式会社) 2003.11.06
D9 : J. Phys. Chem. C, 2013, 117, p.11530-11539