

【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30年12月13日(2018.12.13)

【公表番号】特表2015-535017(P2015-535017A)

【公表日】平成27年12月7日(2015.12.7)

【年通号数】公開・登録公報2015-076

【出願番号】特願2015-540108(P2015-540108)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/30 (2006.01)

G 0 1 N 30/88 (2006.01)

G 0 1 N 30/26 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 65/30

G 0 1 N 30/88 P

G 0 1 N 30/88 X

G 0 1 N 30/26 A

G 0 1 N 30/88 1 0 1 H

G 0 1 N 30/88 1 0 1 K

G 0 1 N 30/88 1 0 1 E

【誤訳訂正書】

【提出日】平成30年11月5日(2018.11.5)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボン酸末端基を含む(パー)フルオロポリエーテル(PFPE)精製のためのバッヂ式クロマトグラフィー方法であって、

a) 2つの鎖末端を有する、完全にあるいは部分的にフッ素化されたポリアルキレンオキシ鎖を含むPFPPEであって、両方の鎖末端に、直鎖又は分岐のC₁～C₄ペーフルオロアルキル基（ここで、1つのフッ素原子は1つの塩素原子又は1つの水素原子で置換されていてもよい）であり、直鎖又は分岐のC₁～C₄ペーフルオロアルキル基に塩素が存在する場合、これは直鎖又は分岐のC₁～C₄ペーフルオロアルキル基の総量基準で2%未満のモル量である、直鎖又は分岐のC₁～C₄ペーフルオロアルキル基を有するPFPPEと2つの鎖末端を有する、完全にあるいは部分的にフッ素化されたポリアルキレンオキシ鎖を含むPFPPEであって、一方又は両方の鎖末端にカルボン酸末端基を有するPFPPEとの混合物（M）（ここで、カルボン酸末端基を含むPFPPE中の（パー）フルオロポリオキシアルキレン鎖のM_nは1,500以上であり、前記混合物（M）はカルボン酸末端基のポリマー分子当たりの官能基の平均数（F）を有する）を、

シリカゲル、Al 及び Mg のケイ酸塩、並びに活性アルミナから選択される、固相及び、

トリクロロトリフルオロエタン、2つの鎖末端を有する、完全にあるいは部分的にフッ素化されたポリアルキレンオキシ鎖を含むPFPEであって、両方の鎖末端に、直鎖又は分岐のC₁～C₄ペーフルオロアルキル基（ここで、1つのフッ素原子は1つの塩素原子又は1つの水素原子で置換されていてもよい）であり、直鎖又は分岐のC₁～C₄ペーフルオロアルキル基に塩素が存在する場合、これは直鎖又は分岐のC₁～C₄ペーフルオロアルキル基に

ルキル基の総量基準で 2 % 未満のモル量である、直鎖又は分岐の C₁ ~ C₄ パーフルオロアルキル基を有する P F P E 、パーフルオロアルカン、ハイドロフルオロカーボン (H F C) 、ハイドロフルオロエーテル及びハイドロフルオロポリエーテル (H F E 及び H F P E) 、並びに完全にあるいは部分的にフッ素化された芳香族溶媒から選択される、フッ化有機溶媒、と接触させて、(F) よりも高いカルボン酸末端基の ポリマー分子当たりの官能基の平均数 (F 1) を有する 2 つの鎖末端を有する、完全にあるいは部分的にフッ素化されたポリアルキレンオキシ鎖を含む P F P E であって、一方又は両方の鎖末端にカルボン酸末端基を有する P F P E の混合物 (M 1) が吸着している固相と、(F) よりも低いカルボン酸末端基の ポリマー分子当たりの官能基の平均数 (F 2) を有する混合物 (M 2) が溶解している液相との懸濁液 (S) を得る工程と、

b) 前記固相から前記液相を分離する工程と、

c) 工程 a) で使用したのと同じフッ化溶媒を用いて前記固相を 1 回以上洗浄することを任意選択的に行う工程と、

d) 前記固相に、メタノール及びエタノールから選択される、アルコールと、フッ化有機溶媒との混合物を添加して、混合物 (M 1) が溶解している前記液相に前記固相が分散している懸濁液 (S 2) を得る工程と、

e) 固定相から前記液相を分離する工程と、
を含む、バッチ式クロマトグラフィー方法。

【請求項 2】

前記 (パー) フルオロポリエーテル混合物 (M) が下記式 (I)

A - O - R_f - B (I)

(式中、

- A 及び B は互いに同じ又は異なり、式 - C F X C O O H の官能基 (式中、 X は F 又は C F₃ である) であるか、直鎖又は分岐の C₁ ~ C₄ パーフルオロアルキル基 (ここで、 1 つのフッ素原子は 1 つの塩素原子又は 1 つの水素原子で置換されていてもよい) であり、直鎖又は分岐の C₁ ~ C₄ パーフルオロアルキル基中に塩素が存在する場合、これは直鎖又は分岐の C₁ ~ C₄ パーフルオロアルキル基基準で 2 % 未満のモル量であり、

- R_f は数平均分子量が 1,500 より大きく 15,000 より小さい (パー) フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、前記鎖は互いに同じ又は異なっていてもよく、(C F Y O) (式中、 Y は F 又は C F₃ である) ; (C₃ F₆ O) ; 並びに (C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ O) から選択される繰り返し単位を含み、繰り返し単位が互いに異なる場合、これらは鎖に沿って統計的に分布している)

を満たす、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

R_f が以下の分類

(a) - (C F₂ O)_n (C F₂ C F₂ O)_m (C F₂ C F₂ C F₂ O)_p (C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ O)_q -

(式中、 m 、 n 、 p 、 q は 0 、又は、 R_f が 1,500 以上の M_n を有するように選択される整数であり、 m が 0 以外の場合、 m / n の比率は好ましくは 0.1 ~ 2.0 であり、 (m + n) が 0 以外の場合、 (p + q) / (m + n) は 0 ~ 0.2 であり、両端を含む) 、
(b) - (C F₂ C F (C F₃) O)_a (C F₂ C F₂ O)_b (C F₂ O)_c (C F (C F₃) O)_d -

(式中、 a 、 b 、 c 、 d は 0 、又は、 R_f が上記 M_n の要件を満たすように選択される整数であり、 b が 0 以外の場合、 a / b の比率は 0.1 ~ 1.0 であり、 (a + b) が 0 以外の場合、 (c + d) / (a + b) は 0.01 ~ 0.5 である) 、

(c) - (C F₂ C F (C F₃) O)_e (C F₂ O)_f (C F (C F₃) O)_g -

(式中、 e 、 f 、 g は 0 、又は、 R_f が上記 M_n の要件を満たすように選択される整数であり、 e が 0 以外の場合、 (f + g) / e は 0.01 ~ 0.5 である)

から選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

式(I)の前記混合物は、AとBの両方が-CFXCOOH基(式中、Xは前記のとおりである)であるPFPFカルボン酸の重量よりも、A及びBのうちの一方が-CFXCOOH基(式中、Xは前記のとおりである)であり他方が前記のとおりである直鎖又は分岐のC₁~C₄パーカルボン酸の重量の方が多い混合物である、請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】

R_f鎖が、分類

(a) - (CF₂O)_n (CF₂CF₂O)_m (CF₂CF₂CF₂O)_p (CF₂CF₂CF₂CF₂O)_q -

(式中、m、n、p、qは0、又は、R_fが1,500以上のMnを有するように選択される整数であり、mが0以外の場合、m/nの比率は0.1~2.0であり、(m+n)が0以外の場合、(p+q)/(m+n)は0~0.2であり、両端を含む)、

又は

(c) - (CF₂CF(CF₃)O)_e (CF₂O)_f (CF(CF₃)O)_g -

(式中、e、f、gは0、又は、R_fが上記Mnの要件を満たすように選択される整数であり、eが0以外の場合、(f+g)/eは0.01~0.5である)

に属する、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

式(I)の前記混合物は、A及びBのうちの一方が-CFXCOOH基(式中、Xは前記のとおりである)であり他方が前記のとおりである直鎖又は分岐のC₁~C₄パーカルボン酸の重量よりも、AとBの両方が-CFXCOOH基(式中、Xは前記のとおりである)であるPFPFカルボン酸の重量の方が多い混合物である、請求項2又は3に記載の方法。

【請求項7】

R_f鎖が、分類

(a) - (CF₂O)_n (CF₂CF₂O)_m (CF₂CF₂CF₂O)_p (CF₂CF₂CF₂CF₂O)_q -

(式中、m、n、p、qは0、又は、R_fが1,500以上のMnを有するように選択される整数であり、mが0以外の場合、m/nの比率は0.1~2.0であり、(m+n)が0以外の場合、(p+q)/(m+n)は0~0.2であり、両端を含む)、又は

(b) - (CF₂CF(CF₃)O)_a (CF₂CF₂O)_b (CF₂O)_c (CF(CF₃)O)_d -

(式中、a、b、c、dは0、又は、R_fが上記Mnの要件を満たすように選択される整数であり、bが0以外の場合、a/bの比率は0.1~1.0であり、(a+b)が0以外の場合、(c+d)/(a+b)は0.01~0.5である)

に属する、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記フッ化溶媒が、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1-エトキシ-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン及び3-エトキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカ-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)ヘキサンから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記アルコールがメタノールである、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記固相担体がシリカゲルである、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

工程d)が、懸濁液(S1)を得るために固相にアルコールとフッ化有機溶媒との混合物を添加することと、混合物(M1)が溶解している液相中に前記固相が分散している懸濁液(S2)を得るために加熱することにより行われる、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0025

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0025】

非官能性及び官能性のPFPFPEカルボキシレート混合物は、好ましくは次の構造を満たす。

A - O - R_f - B (I)

(式中、

- A 及び B は互いに同じ又は異なり、式 - CF_XCOOH の官能性基 (式中、X は F 又は CF₃ である) であるか、直鎖又は分岐の非官能性 C₁ ~ C₄ パーフルオロアルキル基 (ここで、1 つのフッ素原子は 1 つの塩素原子又は 1 つの水素原子で置換されていてもよい) であり、非官能性基 A 又は B 中に塩素が存在しない場合、これは末端基の総量基準で 2 % 未満のモル量であり、

- R_f は、数平均分子量 (Mn) が 1,500 より大きく、好ましくは 2,000 より大きく、より好ましくは 3,000 より大きく、15,000 よりも小さい、好ましくは 10,000 よりも小さい、より好ましくは 8,000 よりも小さい (パー) フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、前記鎖は互いに同じ又は異なっていてもよく、(CFYO) (式中、Y は F 又は CF₃ である) ; (CF₂CF₂O) ; (CF₂CF₂CF₂O) 、(CF₂CF(CF₃)O) 、及び (CF(CF₃)CF₂O) を含む (C₃F₆O) ; 並びに (CF₂CF₂CF₂CF₂O) から選択される繰り返し単位を含み、繰り返し単位が互いに異なる場合、これらは鎖に沿って統計的に分布している)

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0042

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0042】

本発明の方法は、出発混合物 (M) の多分散度に制限がないことから、すなわち本方法は PFPFPE 類間の分子量デルタが高い混合物 (M) に対してもうまく行うことができるこことから、工業スケールで行うのに特に便利である。本発明の方法は、非常に低い平均官能化度の混合物 (M) に対して行うことができる。例えば、平均官能化度が 0.3 の一官能性 PFPFPEカルボキシレートの混合物 (M) から出発して、平均官能化度が少なくとも 0.9 である混合物 (M1) を得ることが可能である。更に、回収された混合物 (M1) は、通常、大量のカルボキシル PFPFPE を、工程 d) で使用したアルコールとのエステルとして含有していることが確認された。典型的には、エステル含量は、混合物 (M1) の重量基準で 60 % 以上である。正確には、混合物 (M1) は下記式 (I^{*})

A - O - R_f - B (I^{*})

(式中、

- 互いに同じ又は異なる A 及び B は、式 - CF_XCOOR' の置換基 (式中、X は F 又は CF₃ であり、R' は H 又は上で定義したような R である) であるか、直鎖又は分岐の非官能性 C₁ ~ C₄ のパーフルオロアルキル基 (ここで、1 つのフッ素原子は 1 つの塩素原子又は 1 つの水素原子で置換されていてもよい) であり、非官能性基 A 又は B 中に塩素が存在する場合、これは末端基の総量に対して 2 % 未満のモル量であり、

- R_f は上で定義した通りである)

で表すことができる。混合物 (M1) はそのまま使用することもできるし、公知の方法に従って更なる PFPFPE 誘導体の前駆体として使用することもできる。あるいは、混合物 (M1) を加水分解して目的のカルボキシル PFPFPE とすることもできる。