

【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20年12月25日(2008.12.25)

【公表番号】特表2005-537359(P2005-537359A)

【公表日】平成17年12月8日(2005.12.8)

【年通号数】公開・登録公報2005-048

【出願番号】特願2004-532595(P2004-532595)

【国際特許分類】

C 08 L	27/12	(2006.01)
C 08 J	3/24	(2006.01)
C 08 K	5/19	(2006.01)
C 08 K	5/41	(2006.01)
C 08 K	5/50	(2006.01)

【F I】

C 08 L	27/12	
C 08 J	3/24	C E W Z
C 08 K	5/19	
C 08 K	5/41	
C 08 K	5/50	

【手続補正書】

【提出日】平成20年11月10日(2008.11.10)

【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】

(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導された共重合単位と、水素含有モノマーから誘導された共重合単位を約10モル%未満と、を含むフルオロポリマーと、

(b) 次式：

$R(A^{-})_n$

(式中、 $A^{-}$ は、アニオン性酸性基または酸性基のアニオン性誘導体であり、 $n$ は1~10であり、Rは、水素または $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、アルケニル、アルキレン、アルケニレン、または高官能性有機部分、環式、アリール、あるいはそれらの組み合わせであり、Rは、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されており、そしてnが2である場合、Rは、2つのA基間の直接結合であってもよい)を有する少なくとも1つのアニオン性官能基を含み、そして次式：

$Q R' k^{(+)}$

(式中、Qは、リン、イオウ、窒素、ヒ素およびアンチモンから選択され、各 $R'$ は独立して、水素および非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、アリール、アラルキルもしくはアルケニル基から選択され、そしてkは、Qの原子価+1である)を有する少なくとも1つのカチオン性官能基を含む触媒組成物であって、化合物であるか、または別々に、もしくは混合物として添加されたそれらの前駆体である触媒組成物と、

(c) 次式：

$R''_2 S O_x$

(式中、各 $R''$ は、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル、アラルキルであり、 $R''$ 基は一緒にな

つて、複素環式 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> シクロアルキル、アリールまたはアラルキルを形成し、各 R" は、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてもよく、そして x は 1 または 2 である) を有する組成物と、  
を含む組成物。

#### 【請求項 2】

前記化合物 (c) が、ジアルキルスルホキシドおよびジアルキルスルホンから選択され、前記ジアルキルスルホキシドが、任意に、ジメチルスルホキシドおよびテトラメチレンスルホキシドから選択され；前記ジアルキルスルホンが、任意に、ジメチルスルホンおよびテトラメチレンスルホンから選択され；そしてさらに前記化合物 (c) が、任意に、少なくとも部分的にハロゲン化されている、請求項 1 に記載の組成物。

#### 【請求項 3】

A が、COO、CO<sub>3</sub>、R がアリールまたはアルキルアリールである場合はO、SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH、PO<sub>3</sub>、PO<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>O (式中、n は 0 ~ 100 である)、CH<sub>2</sub>OPPO<sub>3</sub>、(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O、OSO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>NR'、SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>R' および SO<sub>2</sub>CRSO<sub>2</sub>R' (式中、R' は、請求項 1 において定義された通りである) から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

#### 【請求項 4】

前記アニオン性官能基が、式 R<sub>x</sub>-Ph<sub>y</sub>-{(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-D}<sub>m</sub> (式中、各 R<sub>x</sub> は、同一または異なる C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルケニルまたはアルキルであり、x は 0 ~ 5 であり、y は 0 または 1 であり、n は 0 ~ 10 であり、m は 1 ~ 5 であり、そして D は、COO、CO<sub>3</sub>、OSO<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、PO<sub>4</sub>、および O (y が 1 である場合) から選択されるが、ただし、x および m の合計は 6 以下であり、そして x および y の両方が 0 であることはないことを条件とする)；RCOO (式中、R は、アルケニル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル、または C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリールである)；(-)OOC-(CX<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COO(-) (式中、n は、0 ~ 10 であり、X = H、F または Cl)；ならびに Ph-((CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COO(-))<sub>q</sub> (式中、p および q は、独立して、1 ~ 4 である)；CF<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O または C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>O (式中、n は 0 ~ 100 である)；エチレンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、ピロメリト酸および 1, 3, 5-シクロヘキサンカルボン酸のアニオン；ならびに 2 以上のかかる化合物のブレンドから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

#### 【請求項 5】

前記アニオン性官能基が、一般式 (-)O<sub>z</sub>-Ph-G<sub>y</sub>-Ph-O<sub>z</sub>(-) (式中、G は、結合、または二官能性脂肪族、脂環族もしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>13</sub> 芳香族基、またはチオ、オキシ、カルボニル、スルフィニルもしくはスルホニル基であり、G および / または Ph は、少なくとも 1 つの Cl または F 原子によって任意に置換されており、y は、0 または 1 あり、各 z は、独立して、1 または 2 あり、そしてポリオキシ化合物のいずれの芳香族環も、Cl、F または Br 原子の少なくとも 1 つの原子、またはカルボキシル、またはアシリル基、またはアルキル基によって任意に置換されている)；(-)O-Ph-C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-O(-) (式中、X は、H、Cl または F である)；ならびに 2 以上のかかる化合物のブレンドから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

#### 【請求項 6】

前記カチオン性官能基が、テトラメチルホスホニウム、トリプチルアリルホスホニウム、トリプチルベンジルホスホニウム、ジブチルジフェニルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、トリブチル (2-メトキシ) プロピルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、フェニルトリメチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、トリブチルアリルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、ジフェニルジエチルアミノアンモニウム、トリフェニルベンジルアンモニウム、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エニウム、ベンジルトリス (ジメチルアミノ) ホスホニウム、およびビス (

ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムから選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記アニオン性官能基が、式(i)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^{(-)}$  (式中、nは、1、2または6である)、(ii)  $\text{OOC}(\text{CF}_2)_n\text{COO}^{(-)}$  (式中、nは、2または4である)、(iii)アセテート、および(iv)ベンゾエートから選択され、

そしてQR'kは、テトラブチルホスホニウムおよびトリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウムから選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】

前記触媒組成物が、 $\text{CF}_3-\text{O}- (\text{CF}_2)_n\text{COOQR}'_k$  (式中、nは、2または4であり、そしてQR'kは、請求項1において定義された通りである)、 $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOP}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ およびビス-テトラブチルホスホニウムペルフルオロアジペートから選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

前記フルオロポリマーが、(i)テトラフルオロエチレンと、任意に(ii)式： $\text{CF}_2=\text{CF}\text{O}(\text{R}^2_f\text{O})_a(\text{R}^3_f\text{O})_b\text{R}^4_f$  (式中、 $\text{R}^2_f$ および $\text{R}^3_f$ は、同一または異なる直鎖もしくは分枝鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ペルフルオロアルキレン基であり、aおよびbは、独立して、0または1～10の整数であり、そして $\text{R}^4_f$ は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ペルフルオロアルキル基である)の1以上のペルフルオロビニルエーテルとから誘導された共重合単位を含み、

そして任意に、前記フルオロポリマーが、ペルフルオロオレフィン、部分フッ素化オレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ化ビニリデンおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択されるモノマーから誘導された共重合単位をさらに含むが、ただし、前記水素含有モノマーが、前記フルオロポリマーの約10モル%未満含まれる、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

アンモニア-発生化合物、置換トリアジン誘導体、非置換トリアジン誘導体、ペルオキシド、ビス-アミノフェノール、ビス-アミドオキシム、有機スズ化合物から任意に選択される追加の硬化材料；式 $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{HA}$ の化合物 (式中、基HAは、無機または有機酸であり、そして各Rは、独立して、同一または異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基であり、これらは、環式または複素環式であってもよく、あるいは、窒素が、アルケニル、シクロアルケニルまたは芳香族基に結合するか、またはその一部であるような、もう1つのR基への結合である)；二価金属アミン錯体化合物；ならびにトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリ(メチルアリル)イソシアヌレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、トリアリルホスフィット、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルホスホルアミド、N,N,N',N'-テトラアルキルテトラフルタラミド、N,N,N',N'-テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2,4,6-トリビニルメチルトリシロキサン、およびトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートから任意に選択される任意の助剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】

(a)窒素含有硬化部位モノマーから誘導された共重合単位を含むペルフルオロポリマーと、(b)硬化剤と、(c)式 $\text{R}''_2\text{SO}_x$  (式中、各R''は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、アラルキルであり、R''基は一緒になって、複素環式 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ シクロアルキル、アリールまたはアラルキルを形成し、各R''は、フッ素化されていてもよく、そしてxは1または2である)を有する化合物と、を含む組成物。

【請求項12】

前記硬化剤が、次式： $\{\text{RA}\}^{(-)}\{\text{QR}'_k\}^{(+)}$  (式中、Rは、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルもしくはアルケニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルもしくはシクロアルケニル、または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールもしくはアラルキルであり、これらは、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてよく、Aは、酸アニオンまたは酸誘導体アニオンであり、Qは、リン、イオウ、窒素、ヒ素またはアンチモンであり、各R'は、独立して、水素、あるいは非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ

素化  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、アリール、アラルキルもしくはアルケニル基であり、そして  $k$  は、 $Q$  の原子価 + 1 である) の化合物であるか、または別々に、もしくは混合物として添加されたそれらの前駆体を含む、請求項 1 1 に記載の組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

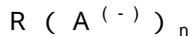
【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

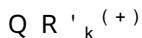
【補正の内容】

【0 0 0 5】

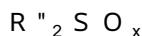
一態様において、本発明は、(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導された共重合単位と、水素含有モノマーから誘導された共重合単位を約 10 モル% 未満と、を含むフルオロポリマーと、(b) 次式：



(式中、 $A$  は、アニオン性酸性基または酸性基のアニオン性誘導体であり、 $n$  は、1 ~ 10 であり、 $R$  は、水素または  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、アルケニル、アルキレン、アルケニレン、または高官能性有機部分、環式、アリール、あるいはそれらの組み合わせであり、 $R$  は、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化(過フッ素化)(perfluorinated)されており、そして  $n$  が 2 である場合、 $R$  は、2 つの  $A$  基間の直接結合であってもよい)を有する少なくとも 1 つのアニオン性官能基を含み、そして次式：



(式中、 $Q$  は、リン、イオウ、窒素、ヒ素またはアンチモンから選択され、各  $R'$  は独立して、水素および非フッ素化、部分フッ素化または過フッ素化  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、アリール、アラルキルもしくはアルケニル基から選択され、そして  $k$  は、 $Q$  の原子価 + 1 である)を有する少なくとも 1 つのカチオン性官能基を含む触媒組成物であって、化合物であるか、または別々に、もしくは混合物として添加されたそれらの前駆体である触媒組成物と、(c) 次式：



(式中、各  $R''$  は、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  アルキル、アラルキルであり、 $R''$  基は一緒になって、複素環式  $C_3 \sim C_{30}$  シクロアルキル、アリールまたはアラルキルを形成し、各  $R''$  は、非フッ素化、部分フッ素化または過フッ素化されていてもよく、そして  $x$  は 1 または 2 である)を有する組成物と、を含む組成物に関する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 9】

フルオロポリマーが、完全ハロゲン化(過ハロゲン化)(perhalogenated)、好ましくは過フッ素化されている場合、それは、少なくとも 50 モルパーセント(モル%)の、HF P を任意に含む TFE および / または CTFE から誘導された共重合単位を含有する。本発明の一実施形態において、フルオロポリマーの共重合単位の残部(典型的に 10 モル% ~ 50 モル%)は、1 以上のペルフルオロビニルエーテル、および窒素含有硬化部位モノマー(例えば、ニトリル含有ビニルエーテルまたはイミデート含有ビニルエーテル)から構成される。硬化部位モノマーは、フルオロポリマーの少なくとも約 0.1 モル%、より好ましくは少なくとも約 0.3 モル%を構成する。硬化部位モノマーは、フルオロポリマーの約 5 モル%以下、より好ましくは約 2 モル%以下を構成する。