(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
2024年8月15日(15.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/166798 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/80 (2006.01)　*C08G 71/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/003400

(22) 国際出願日：　2024年2月2日(02.02.2024)

(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 2023-018713　2023年2月9日(09.02.2023)　JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社 **(AGC INC.)** [JP/JP]；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP). 国立大学法人神戸大学 **(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY)** [JP/JP]；〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町１－１ Hyogo (JP).

(72) 発明者：岡添 隆 **(OKAZOE, Takashi)**；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 千登志 **(SUZUKI, Chitoshi)**；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 津田 明彦 **(TSUDA, Akihiko)**；〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町１－１ 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人アスフィ国際特許事務所 **(USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE)**；〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号 フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (JP).

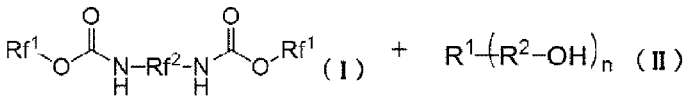
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RETICULATED POLYURETHANE

(54) 発明の名称： 網目状ポリウレタンの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for efficiently producing a high-quality reticulated polyurethane without using any isocyanate. The method for producing a reticulated polyurethane according to the present invention is characterized by including a step in which a fluorinated biscarbamate compound represented by formula (I) is reacted with a polyol compound represented by formula (II). [In the formulae, Rf^1 represents a C_{1-6} fluoroalkyl group, Rf^2 represents a fluorinated divalent organic group, R^1 represents an n-valent organic group, R^2 represents a divalent organic group, and n is an integer of 3-8.]

(57) 要約：本発明は、イソシアネートを用いないで高品質な網目状ポリウレタンを効率的に製造する方法を提供することを目的とする。本発明に係る網目状ポリウレタンの製造方法は、下記式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と、下記式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする。［式中、Rf^1は含フッ素C_{1-6}アルキル基を示し、Rf^2は含フッ素二価有機基を示し、R^1はｎ価有機基を示し、R^2は二価有機基を示し、ｎは、３以上、８以下の整数を示す。］

WO 2024/166798 A1

明　細　書

発明の名称 ： 網目状ポリウレタンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高品質な網目状ポリウレタンを効率的に製造するための方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリウレタンは、塗料、断熱材、マット、クッション等の材料として、広く使用されており、一般的に、工業的にはイソシアネートを原料として製造されている。例えば非特許文献１には、ジイソシアネート化合物とジオール化合物からポリウレタンを製造する方法がまとめられている。

[0003] しかし、イソシアネートは高い毒性を有することから、欧州ではその使用が規制され始めている。その動きは今後、我が国をはじめ世界に広まることが予想されている。更に、イソシアネートは、毒性の高いホスゲンを使用して製造されている。

[0004] 一方、ホスゲンやイソシアネートを使用せずに製造できるハイブリッド・ノンイソシアネート・ポリウレタンが開発されているが、非常に特殊なものである（非特許文献２）。また、ビスカルバメート化合物とジオール化合物から、塩基の存在下もしくは非存在下で、ポリウレタンが合成できることが知られている。かかるビスカルバメート化合物は、ブロック化イソシアネートと言われており、硬化反応時にイソシアネート基を露出させて使用される。

[0005] ブロック化剤として脂肪族アルコールを用いて製造されたブロック化イソシアネートは、加熱によりジイソシアネート化合物に変換される。その加熱温度は百数十度以上であるため（非特許文献３）、ポリウレタンが着色したり、ジイソシアネート化合物が分解するおそれがある。特許文献１にも、含フッ素脂肪族アルコールを用いて製造されたブロック化イソシアネートが開示されているが、ジイソシアネート化合物への変換は、やはり２００℃とい

った百数十度以上の温度で行われている。

[0006] ブロック化剤として芳香族アルコールを用いて製造されたブロック化イソシアネートは、比較的低温度でジイソシアネート化合物に変換され得るが（非特許文献３）、脱離した芳香族アルコールがポリウレタンから除去できず、ポリウレタンの品質が低下するおそれがある。

[0007] 非特許文献４には、触媒としてフッ化物イオンを用い、ブロック化イソシアネートを室温下でジイソシアネート化合物に変換し、ポリウレタンを合成する方法が開示されている。しかし、ｎ－Bu_4NFなどの試薬は比較的高価であるし、合成されたポリウレタンから容易には除去できず、またフッ化物イオン自体が毒性を示すことから、この方法を工業的に実施することは難しい。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第２０１１／１２５４２９号パンフレット

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Ｒ．Ｇｏｓｎｅｌｌら，Ｊ．Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｓｃｉ．－Ｐｈｙｓ．，Ｂ１（４），ｐｐ．８３１－８５０（１９６７）

非特許文献2：Ｂｏｒｉｓ Ｂｉｚｅｔら，Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．，２０２２，２２３，２１００４３７

非特許文献3：長倉稔，色材，５３（１１），ｐｐ．６７６－６８８（１９８０）

非特許文献4：Ｍａｄｈｕ Ｓｈｅｒｉら，Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，５７，ｐｐ．４５９９－４６０２（２０１８）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述したように、ポリウレタンの一般的な工業的製造方法では、イソシアネートが用いられている。また、当該方法の代替方法として検討されている

ブロック化イソシアネートを用いる製造方法でも、ブロック化イソシアネートを合成するための出発原料化合物としてイソシアネートが用いられていたり、ブロック化イソシアネートが意図的にイソシアネートに変換された上でジオール化合物と反応されている。しかし、イソシアネートの毒性は高く、その使用制限は今後益々厳しくなっていくと考えられる。また、ブロック化イソシアネートをイソシアネートに変換する反応には高温を要し、得られるポリウレタンが着色するか、或いは比較的低温でもイソシアネートに変換され易い芳香族ブロック化イソシアネートをイソシアネートに変換すると、脱離した芳香族アルコールがポリウレタンに残留するおそれがある。

また、ポリウレタンの強度、耐熱性、耐薬品性、耐候性などを改善するには、線状構造ではなく網目構造が好ましいため、網目状ポリウレタンを簡便に製造できる方法が求められている。

そこで本発明は、イソシアネートを用いないで高品質な網目状ポリウレタンを効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

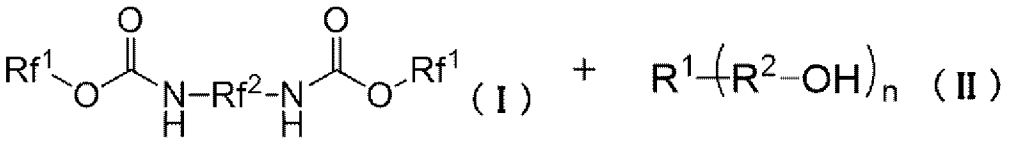
[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、特定の含フッ素ビスカルバメート化合物とポリオール化合物とを反応させれば、少なくとも反応後反応液中にイソシアネートが検出されずに比較的低温度で二次元以上の化学構造を有する含フッ素ポリウレタンを製造することができ、しかも含フッ素ビスカルバメート化合物から脱離した含フッ素アルコールは含フッ素ポリウレタン中に残留し難いことを見出して、本発明を完成した。

以下、本発明を示す。

[0012] ［１］ 網目状ポリウレタンを製造するための方法であって、

下記式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と、下記式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[化1]



［式中、

Ｒｆ[1]は含フッ素C_{1-6}アルキル基を示し、

Ｒｆ[2]は含フッ素二価有機基を示し、

Ｒ[1]はｎ価有機基を示し、

Ｒ[2]は二価有機基を示し、

ｎは、３以上、８以下の整数を示す。］

［２］　塩基の存在下、上記式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と上記式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる前記［１］に記載の方法。

［３］　上記塩基が有機塩基である前記［２］に記載の方法。

［４］　１０℃以上、１２０℃以下の温度範囲内において上記式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と上記式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる前記［１］～［３］のいずれかに記載の方法。

［５］　Ｒ[1]が、フルオロ基で置換されてもよく且つエーテル基を含んでもよいC_{2-10}ｎ価鎖状炭化水素基である前記［１］～［４］のいずれかに記載の方法。

［６］　Ｒ[2]が、フルオロ基で置換されてもよく且つエーテル基を含んでもよいC_{2-10}二価鎖状炭化水素基である前記［１］～［５］のいずれかに記載の方法。

［７］　Ｒ[2]が式－［－Ｏ－Ｒ[4]－］－（式中、Ｒ[4]は、フルオロ基で置換されてもよいC_{1-8}アルカンジイル基を示す。）で表される繰り返し単位を含む前記［１］～［５］のいずれかに記載の方法。

発明の効果

[0013]　本発明で用いる含フッ素ビスカルバメート化合物は、比較的低温度でポリ

オール化合物と反応させることができるため、得られる含フッ素ポリウレタンの着色が抑制されている。また、反応の際に含フッ素ビスカルバメート化合物から生成する含フッ素アルコールは、比較的低沸点であり、目的化合物である含フッ素ポリウレタンから容易に除去することができ、たとえ残留したとしても、撥水性といった好ましい特性を含フッ素ポリウレタンに付与できる可能性がある。更に、本発明に係る上記反応の機構は不明であるが、少なくとも反応後の反応液中にはイソシアネートは検出されない。また、本発明方法により製造されるポリウレタンは、二次元以上の強固な化学構造を有するため、強度、耐熱性、耐薬品性、耐候性などに優れると考えられる。よって本発明は、高品質な含フッ素ポリウレタンを効率的かつ安全に製造することができる技術として、産業上非常に優れている。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１は、本発明方法で製造されたポリウレタンの外観写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に係る含フッ素ポリウレタンの製造方法は、式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる工程を含む。以下、本発明方法を具体的に説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。なお、以下、「式（ｘ）で表される化合物」を「化合物（ｘ）」と略記する。

[0016] 従来、イソシアネート化合物を用いるポリウレタンの製造方法の代替方法として、ブロック化イソシアネートと呼ばれるビスカルバメート化合物を用い、反応液中で加熱によりイソシアネート化合物に変換してジオール化合物と反応させるポリウレタンの製造方法が検討されていたが、ブロック化イソシアネートからイソシアネート化合物への変換には一般的に高熱が必要であり、かかる高熱がポリウレタンの着色の原因となっていた。比較的低温度でイソシアネート化合物に変換可能なブロック化イソシアネートとして、ブロック化剤として芳香族アルコールを用いたブロック化イソシアネートも開発されているが、重合反応時に芳香族アルコールが生じ、ポリウレタンから除

去することができず残留し、ポリウレタンの品質が低下してしまう。

[0017] それに対して本発明では、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）を用いる。含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）とポリオール化合物（ＩＩ）との反応では、鎖状含フッ素アルコールが副生するが、鎖状含フッ素アルコールは芳香族アルコールに比べて留去し易い。また、たとえ鎖状含フッ素アルコールがポリウレタンに残留しても、芳香族アルコールに比べて明らかに酸化され難くポリウレタンの透明度に悪影響を与えないであろうし、かえって撥水性、防汚性、耐候性、耐摩耗性など、フルオロ基に起因する好ましい特性がポリウレタンに付与され得る。更に、従来のブロック化イソシアネートは、イソシアネート化合物への変換のために高熱が必要であったが、本発明に係る含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）は、比較的低温度下でもポリオール化合物（ＩＩ）と反応させることが可能である。

[0018] 含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）中のＲｆ[1]は、独立して、含フッ素C_{1-6}アルキル基を示す。C_{1-6}アルキル基は、炭素数１以上、６以下の直鎖または分枝鎖状の一価飽和脂肪族炭化水素基をいい、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、１－メチルプロピル、２－メチルプロピル、１，１－ジメチルエチル、２，２－ジメチルエチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、２－ヘキシル、３－ヘキシルが挙げられる。好ましくはC_{2-6}アルキル基であり、より好ましくはC_{2-4}アルキル基である。

[0019] 含フッ素C_{1-6}アルキル基におけるフルオロ基の置換基数は、置換可能であれば特に制限されないが、フルオロ基が多いほど含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）の反応性は高くなるので、２以上が好ましく、３以上がより好ましい。上記置換基数の上限に関しては、例えば、２０以下とすることができ、１５以下が好ましい。また、C_{1-6}アルキル基としてはｓｅｃ－アルキル基またはｔｅｒｔ－アルキル基が好ましい。Ｒｆ[1]としては、－CH_2Ｒｆ[4]、－ＣＨ（Ｒｆ[4]）$_2$、又は－Ｃ（Ｒｆ[4]）$_3$［式中、Ｒｆ[4]はペルフルオロC_{1-5}アルキル基を示し、複数のＲｆ[4]は互いに同一であっても異なっていてもよい。］が好ましく、第１位炭素以外の炭素において全ての水素原子がフルオロ基に置換さ

れたジ（トリフルオロメチル）メチル基［ＣＨ（ＣＦ$_3$）$_2$］またはトリ（トリフルオロメチル）メチル基［Ｃ（ＣＦ$_3$）$_3$］がより好ましい。更に、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）は、フルオロに加えて、同じく電子吸引性基であるクロロ、ブロモ、及びヨードから選択されるハロゲノ基に置換されていてもよい。

[0020] 含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）中の２個のＲｆ^{1}は、互いに同一であっても異なっていてもよいが、互いに同一であることが好ましい。

[0021] 含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）中のＲｆ^{2}は、含フッ素二価有機基を示す。当該含フッ素二価有機基としては、例えば、含フッ素Ｃ$_{2-10}$アルカンジイル基および含フッ素Ｃ$_{6-30}$二価芳香族基が挙げられる。

[0022] 含フッ素Ｃ$_{2-10}$アルカンジイル基中のＣ$_{2-10}$アルカンジイル基は、炭素数２以上、１０以下の直鎖状または分枝鎖状の二価飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば、エタンジイル、ｎ－プロパンジイル、メチルエタンジイル、ｎ－ブタンジイル、メチルプロパンジイル、ｎ－ペンタンジイル、ｎ－ヘキサンジイル、ｎ－ヘプタンジイル、ｎ－オクタンジイル等である。好ましくはＣ$_{2-8}$アルカンジイル基であり、より好ましくはＣ$_{3-7}$アルカンジイル基である。

[0023] 含フッ素Ｃ$_{2-10}$アルカンジイル基におけるフルオロ基の置換基数は、置換可能であれば特に制限されないが、フルオロ基が多いほど含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）の反応性は高くなるので、２以上が好ましく、３以上がより好ましい。上記置換基数の上限に関しては、例えば、２０以下とすることができ、１５以下が好ましい。

[0024] 安定性の観点から、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）においてカルバメート基（－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）に隣接するα位炭素は、フルオロ基に置換されないことが好ましく、α位基としてはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）またはメチン基（＞ＣＨ－）が好ましい。より具体的には、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）中のＲｆ$_2$としては、ＣＨ$_2$－Ｒｆ^3－ＣＨ$_2$（式中、Ｒｆ^{3}は含フッ素Ｃ$_{1-8}$アルカンジイル基を示す。）が好ましい。Ｒｆ^{2}として当該基を有する含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）は、より安定である。当

該Ｒｆ^{2}としては、式ＣＨ$_{2}$－（ＣＦ$_{2}$）$_{m}$－ＣＨ$_{2}$（式中、ｍは１以上、８以下の整数を示す。）がより好ましい。Ｒｆ^{2}として当該基を有する含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）は、Ｒｆ^{2}部位がより安定である上に、反応性により優れる。

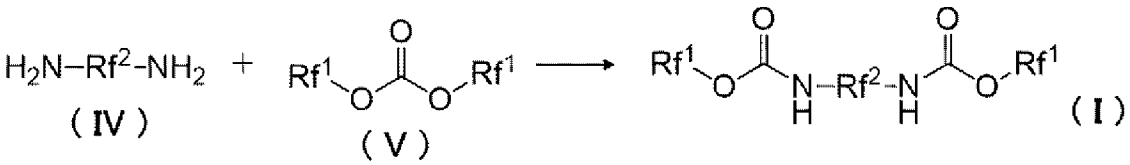
[0025] 含フッ素Ｃ$_{2-10}$アルカンジイル基は、エーテル基（－Ｏ－）を含んでいてもよい。即ち、Ｒｆ^{2}としては、式：－ＣＨ$_{2}$－Ｒｆ^{5}－［－Ｏ－Ｒｆ^{6}－］$_{p}$－Ｏ－Ｒｆ^{7}－ＣＨ$_{2}$－［式中、Ｒｆ^{5}～Ｒｆ^{7}は、独立して、含フッ素Ｃ$_{1-4}$アルカンジイル基を示し、ｐは０以上、１００以下の整数を示す。］で表される基が挙げられる。Ｒｆ^{5}～Ｒｆ^{7}としては、ペルフルオロＣ$_{1-4}$アルカンジイル基が好ましく、ｐとしては５０以下が好ましい。Ｒｆ^{5}～Ｒｆ^{7}としては、独立して、例えば、－ＣＦ$_{2}$－、－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$－、－ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＦ$_{2}$－、－ＣＦ$_{2}$ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）－が挙げられる。なお、ｐが２以上の整数である場合、複数のＲｆ^{6}は互いに同一であっても異なっていてもよい。例えば、含フッ素Ｃ$_{2-10}$アルカンジイル基は、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｏ－［ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｏ］－［ＣＦ$_{2}$Ｏ］－ＣＦ$_{2}$ＣＨ$_{2}$－［式中、［ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｏ］および［ＣＦ$_{2}$Ｏ］は構造単位を示し、それぞれ０以上、６以下重合していてもよい。］であってもよい。この場合、含フッ素Ｃ$_{2-10}$アルカンジイル基の構造は、ブロック共重合体構造であってもよいし、ランダム共重合体構造であってもよい。

[0026] 含フッ素Ｃ$_{6-30}$二価芳香族基中のＣ$_{6-30}$二価芳香族基としては、例えば、フェニレン、ナフチレン、インデニレン、ビフェニレン等のＣ$_{6-12}$二価アリーレン基；－Ｐｈ－Ｏ－Ｐｈ－、－Ｐｈ－ＣＨ$_{2}$－Ｐｈ－、－Ｐｈ－Ｓ－Ｐｈ－、－Ｐｈ－Ｓ（＝Ｏ）－Ｐｈ－、及び－Ｐｈ－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－Ｐｈ－；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ、ビスフェノールＡＦ、ビスフェノールＢ、ビスフェノールＢＰ、ビスフェノールＣ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＧ、ビスフェノールＭ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＰ、ビスフェノールＰＨ、ビスフェノールＴＭＣ、ビスフェノールＺ等のビスフェノール類の末端水酸基中の水素原子を除いた二価の基が挙げられる。

[0027] 含フッ素C_{6-30}二価芳香族基中、芳香族環の水素原子は全てフルオロに置換されていてもよく、また、ビスフェノール類などの複数のフェニレン基を結合するアルカンジイル基も、可能であればフルオロに置換されていてもよい。

[0028] 含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）は、例えば、以下の方法により製造することができる。以下の方法では、イソシアネートを用いる必要が無い。

[0029] [化2]



[0030] ジアミノ化合物（ＩＶ）とカーボネート化合物（Ｖ）は、市販のものがあれば市販のものを使用すればよいし、合成してもよい。特にカーボネート化合物（Ｖ）は、例えばホスゲンを用いた常法により合成できるが、トリクロロ酢酸のフルオロ脂肪族炭化水素エステルと含フッ素アルコールとの反応や、ホスゲンを用いないＷＯ２０１８／２１１９５３に記載の方法を用いても合成することができる。

[0031] ジアミノ化合物（ＩＶ）としては、例えば、$H_2N-CH_2-Rf^3-CH_2-NH_2$（式中、Rf^3は含フッ素C_{1-8}アルカンジイル基を示す。）や、$H_2N-CH_2-(CF_2)_m-CH_2-NH_2$（式中、ｍは１以上、８以下の整数を示す。）を用いることができる。

[0032] カーボネート化合物（Ｖ）としては、例えば、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）カーボネート、ビス（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）カーボネート、ビス（２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル）カーボネート、ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）カーボネート、ビス（１，１，１，２，２，４，５，５，５－ノナフルオロ－４－トリフルオロメチル－３－ペンチル）カーボネート、ビス［１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（トリフルオロメチル）プロ

パン－２－イル］カーボネート、ビス（２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル）カーボネート、ビス（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチル）カーボネート、ビス（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロシクロペンチル）カーボネートが挙げられる。

[0033] ジアミノ化合物（ＩＶ）とカーボネート化合物（Ｖ）の量は、適宜調整すればよい。例えば、理論的には、ジアミノ化合物（ＩＶ）に対して２倍モルのカーボネート化合物（Ｖ）が反応するため、ジアミノ化合物（ＩＶ）に対するカーボネート化合物（Ｖ）のモル比を２倍モル以上にすることが好ましい。当該モル比は、５倍モル以上、２０倍モル以下に調整することができる。当該モル比としては１５倍モル以下が好ましく、１０倍モル以下がより好ましい。

[0034] 上記反応では、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、特に制限されないが、例えば、ＡＧＣ社製のアサヒクリンシリーズ、３Ｍ社製のノベックシリーズ、トクヤマＭＥＴＥＬ社製のエルノバシリーズ、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等の含フッ素溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒などが挙げられる。溶媒としては、含フッ素化合物の溶解性に優れる含フッ素溶媒や、含フッ素溶媒とその他の溶媒との混合溶媒が好ましい。但し、ジアミノ化合物（ＩＶ）またはカーボネート化合物（Ｖ）の少なくとも一方が反応条件下で液体である場合には、溶媒を用いなくてもよい。コストや環境負荷の観点からは、溶媒を用いないことが好ましい。

[0035] 上記反応では、塩基を用いてもよい。塩基としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣ

Ｏ）、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－メチルイミダゾール等の有機塩基；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等の無機塩基が挙げられ、反応液に対する溶解性や適度な塩基性の観点からは有機塩基が好ましい。また、反応後、有機塩基は蒸留により反応液から除去できる場合がある。塩基の使用量は適宜調整すればよいが、例えば、ジアミノ化合物（ＩＶ）に対して、０．１倍モル以上、５倍モル以下用いることができる。但し、コストや残留の観点からは、塩基を用いないこともでき得る。

[0036] 反応条件は、適宜調整すればよい。例えば、反応温度としては１０℃以上、６０℃以下とすることができ、常温下で反応を行ってもよい。反応時間も適宜調整すればよく、ジアミノ化合物（ＩＶ）またはカーボネート化合物（Ｖ）の少なくとも一方の消費がクロマトグラフィーやＮＭＲスペクトル等で確認されるまでや、予備実験などで決定すればよいが、例えば、１時間以上、５０時間以下とすることができる。

[0037] 反応後は、通常の後処理を行えばよい。例えば、反応後の反応液に水および／または含フッ素溶媒などの非水混和性有機溶媒を加え、分液する。得られた有機相を無水硫酸ナトリウムや無水硫酸マグネシウムを使って乾燥し、溶媒を留去すればよい。更に、クロマトグラフィー等で精製してもよい。

[0038] ポリオール化合物（ＩＩ）中のR^1は、ｎ価（ｎは、３以上、８以下の整数を示す。）の有機基を示す。R^1としては、例えば、C_{1-10}ｎ価鎖状脂肪族炭化水素基、C_{3-10}ｎ価環状脂肪族炭化水素基、C_{6-15}ｎ価芳香族炭化水素基、並びに、C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基、C_{3-10}環状脂肪族炭化水素基、及びC_{6-15}芳香族炭化水素基から選択される２以上、５以下の基が結合したｎ価有機基が挙げられる。ｎとしては、６以下が好ましく、５以下がより好ましく、３または４がより更に好ましい。以下、ｎ＝４の場合のR^1を代表的に例示するが、ｎが４以外の整数である場合は、以下の例示の価数をｎの値に合わせて読み替えればよい。

[0039] C_{1-10}ｎ価鎖状脂肪族炭化水素基のうち「C_{1-10}四価鎖状脂肪族炭化水素基」は、炭素数１以上、１０以下の直鎖状または分枝鎖状の四価飽和脂肪族炭化水素基または四価不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えばC_{1-10}四価鎖状脂肪族炭化水素基としては、C_{1-10}アルカンテトライル基、C_{2-10}アルケンテトライル基、及びC_{2-10}アルキンテトライル基を挙げることができる。

[0040] C_{1-10}アルカンテトライル基としては、例えば、メタンテトライル、エタンテトライル、ｎ－プロパンテトライル、イソプロパンテトライル、ｎ－ブタンテトライル、１－メチルプロパンテトライル、２－メチルプロパンテトライル、１，１－ジメチルエタンテトライル、２，２－ジメチルエタンテトライル、ｎ－ペンタンテトライル、ｎ－ヘキサンテトライル、ｎ－ヘプタンテトライル、ｎ－オクタンテトライル、ｎ－ノナンテトライル、ｎ－デカンテトライル等である。好ましくはC_{2-8}アルカンテトライル基であり、より好ましくはC_{2-6}アルカンテトライル基である。

[0041] C_{2-10}アルケンテトライル基としては、例えば、エテンテトライル、１－プロペンテトライル、２－プロペンテトライル、ブテンテトライル、ヘキセンテトライル、オクテンテトライル、ノネンテトライル、デセンテトライル等である。好ましくはC_{2-8}アルケンテトライル基である。

[0042] C_{2-10}アルキンテトライル基としては、例えば、プロピンテトライル、ブチンテトライル、ヘキシンテトライル、オクチンテトライル、ノニンテトライル、デシンテトライル等である。好ましくはC_{2-8}アルキンテトライル基である。

[0043] 「C_{3-10}四価環状脂肪族炭化水素基」は、炭素数３以上、１０以下の環状の四価飽和脂肪族炭化水素基または四価不飽和脂肪族炭化水素基をいい、環の数は１であっても２以上であってもよい。例えば、C_{3-10}シクロアルカンテトライル基、C_{3-10}シクロアルケンテトライル基、及びC_{3-10}シクロアルキンテトライル基を挙げることができる。C_{3-10}シクロアルカンテトライル基としては、例えば、シクロブタンテトライル、シクロプロパンテトライル、シクロヘキサンテトライル、アダマンタンテトライルが挙げられる。

[0044] 「C_{6-15}四価芳香族炭化水素基」とは、炭素数が６以上、１５以下の四価芳香族炭化水素基をいう。例えば、ベンゼンテトライル、インデンテトライル、ナフタレンテトライル、ビフェニルテトライル、フェナレンテトライル、フェナントレンテトライル、アントラセンテトライル等であり、好ましくはC_{6-12}四価芳香族炭化水素基であり、より好ましくはベンゼンテトライルである。

[0045] C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基、C_{3-10}環状脂肪族炭化水素基、及びC_{6-15}芳香族炭化水素基から選択される２以上、５以下の基が結合したｎ価有機基としては、例えば、C_{3-10}環状脂肪族炭化水素基－C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基、C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基－C_{3-10}環状脂肪族炭化水素基、C_{6-15}芳香族炭化水素基－C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基、C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基－C_{6-15}芳香族炭化水素基、C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基－C_{3-10}環状脂肪族炭化水素基－C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基、C_{3-10}環状脂肪族炭化水素基－C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基－C_{3-10}環状脂肪族炭化水素基、及びC_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基－C_{6-15}芳香族炭化水素基－C_{1-10}鎖状脂肪族炭化水素基で構成されるｎ価有機基が挙げられる。

[0046] ポリオール化合物（ＩＩ）中のR^1：ｎ価有機基は、フルオロ、クロロ、ブロモ、及びヨードから選択される１以上のハロゲノ基で置換されていてもよい。置換基としては、フルオロが好ましい。また、C_{1-10}ｎ価鎖状脂肪族炭化水素基およびC_{3-10}ｎ価環状脂肪族炭化水素基はエーテル基（－Ｏ－）を含んでいてもよく、C_{3-10}ｎ価環状脂肪族炭化水素基およびC_{6-15}ｎ価芳香族炭化水素基は、ハロゲノ基の他、C_{1-6}アルキル基で置換されていてもよい。

[0047] ポリオール化合物（ＩＩ）中のR^2は、炭素数が２以上の二価有機基を示す。本発明者らは、ポリオール化合物の炭素数によってはフルオロカーボネート化合物（Ｉ）との間で環状化合物が生成する副反応が起こってしまうが、R^1と炭素数が２以上の二価有機基であるR^2との組み合わせにより、かかる副反応を抑制することができることを実験的に見出した。

[0048] R^2としては、例えば、C_{2-10}二価鎖状脂肪族炭化水素基、C_{3-10}二価環状脂肪

族炭化水素基、C_{6-15}二価芳香族炭化水素基、並びに、C_{1-10}二価鎖状脂肪族炭化水素基、C_{3-10}二価環状脂肪族炭化水素基、及びC_{6-15}二価芳香族炭化水素基から選択される２以上、５以下の基が結合した二価有機基が挙げられる。

[0049] 「C_{2-10}二価鎖状脂肪族炭化水素基」は、炭素数２以上、１０以下の直鎖状または分枝鎖状の二価飽和脂肪族炭化水素基または二価不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えばC_{1-10}二価鎖状脂肪族炭化水素基としては、C_{1-10}アルカンジイル基、C_{2-10}アルケンジイル基、及びC_{2-10}アルキンジイル基を挙げることができる。

[0050] C_{2-10}アルカンジイル基としては、例えば、エタンジイル、ｎ－プロパンジイル、イソプロパンジイル、ｎ－ブタンジイル、１－メチルプロパンジイル、２－メチルプロパンジイル、１，１－ジメチルエタンジイル、２，２－ジメチルエタンジイル、ｎ－ペンタンジイル、ｎ－ヘキサンジイル、ｎ－ヘプタンジイル、ｎ－オクタンジイル、ｎ－ノナンジイル、ｎ－デカンジイル等である。好ましくはC_{2-10}アルカンジイル基またはC_{2-8}アルカンジイル基であり、より好ましくはC_{2-6}アルカンジイル基またはC_{2-4}アルカンジイル基である。

[0051] C_{2-10}アルケンジイル基としては、例えば、エテンジイル、１－プロペンジイル、２－プロペンジイル、ブテンジイル、ヘキセンジイル、オクテンジイル、ノネンジイル、デセンジイル等である。好ましくはC_{2-8}アルケンジイル基であり、より好ましくはC_{2-6}アルケンジイル基またはC_{2-4}アルケンジイル基である。

[0052] C_{2-10}アルキンジイル基としては、例えば、エチンジイル、プロピンジイル、ブチンジイル、ヘキシンジイル、オクチンジイル、ノニンジイル、デシンジイル等である。好ましくはC_{2-8}アルキンジイル基であり、より好ましくはC_{2-6}アルキンジイル基またはC_{2-4}アルキンジイル基である。

[0053] 「C_{3-10}二価環状脂肪族炭化水素基」は、炭素数３以上、１０以下の環状の二価飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいい、環の数は１であっても２以上であってもよい。例えば、C_{3-10}シクロアルカンジイル基、C_{3-10}シクロアル

ケンジイル基、及びC3-10シクロアルキンジイル基を挙げることができる。C3-10シクロアルカンジイル基としては、例えば、シクロブタンジイル、シクロプロパンジイル、シクロヘキサンジイル、アダマンタンジイルが挙げられる。

[0054] 「C6-15二価芳香族炭化水素基」とは、炭素数が６以上、１５以下の二価芳香族炭化水素基をいう。例えば、フェニレン、インデニレン、ナフチレン、ビフェニレン、フェナレニレン、フェナントレニレン、アントラセニレン等であり、好ましくはC6-12二価芳香族炭化水素基であり、より好ましくはフェニレンである。

[0055] C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基、C3-10二価環状脂肪族炭化水素基、及びC6-15二価芳香族炭化水素基から選択される２以上、５以下の基が結合した二価有機基としては、例えば、C3-10二価環状脂肪族炭化水素基－C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基、C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基－C3-10二価環状脂肪族炭化水素基、C6-15二価芳香族炭化水素基－C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基、C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基－C6-15二価芳香族炭化水素基、C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基－C3-10二価環状脂肪族炭化水素基－C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基、C3-10二価環状脂肪族炭化水素基－C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基－C3-10二価環状脂肪族炭化水素基、及びC1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基－C6-15二価芳香族炭化水素基－C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

[0056] ポリオール化合物（ＩＩ）中のR2：二価有機基は、フルオロ、クロロ、ブロモ、及びヨードから選択される１以上のハロゲノ基で置換されていてもよい。置換基としては、フルオロが好ましい。また、C1-10二価鎖状脂肪族炭化水素基およびC3-10二価環状脂肪族炭化水素基はエーテル基（－Ｏ－）を含んでいてもよく、C3-10二価環状脂肪族炭化水素基およびC6-15二価芳香族炭化水素基は、ハロゲノ基の他、C1-6アルキル基で置換されていてもよい。

[0057] R2は、式－［－Ｏ－R4－］－（式中、R4は、フルオロ基で置換されてもよいC1-8アルカンジイル基を示す。）で表される繰り返し単位を含むものであってもよい。R4としては、例えば、フルオロ基で置換されてもよい、エチレン基（－CH2CH2－）、プロピレン基［－ＣＨ（ＣＨ3）ＣＨ2－または－ＣＨ2

ＣＨ（CH_3）－］、及びテトラメチレン基（－$CH_2CH_2CH_2CH_2$－）が挙げられる。ポリオール化合物（ＩＩ）中の各－R^2－ＯＨ基における上記繰り返し単位の繰り返し数としては、５以上が好ましく、１０以上がより好ましく、２０以上がより更に好ましく、また、１００以下が好ましく、５０以下がより好ましい。

[0058] ポリオール化合物（ＩＩ）中のｎ個のR^2は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。例えば、R^2が上記二価ポリオキシアルキレン基を含む場合には、その繰り返し単位は互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0059] 含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）とポリオール化合物（ＩＩ）とを反応させる際、溶媒を使ってもよい。溶媒は、常温常圧で液体であり、且つ反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されないが、例えば、ＡＧＣ社製のアサヒクリンシリーズ、３Ｍ社製のノベックシリーズ、トクヤマＭＥＴＥＬ社製のエルノバシリーズ、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等の含フッ素溶媒；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。但し、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）またはポリオール化合物（ＩＩ）の少なくとも一方が反応条件下で液体である場合には、溶媒を用いなくてもよい。コストや環境負荷の観点からは、溶媒を用いないことが好ましい。

[0060] フルオロカーボネート化合物（Ｉ）とポリオール化合物（ＩＩ）の量は、適宜調整すればよい。一般的には、ポリオール化合物（ＩＩ）が有するｎ個の水酸基とフルオロカーボネート化合物（Ｉ）を反応させるべく、ポリオール化合物（ＩＩ）に対してｎ倍モル以上のポリオール化合物（ＩＩ）を用いる。当該モル数としては、ｎ×１．１倍モル以上が好ましく、ｎ×１．２倍

モル以上がより好ましく、ｎ×１．２５倍モル以上がより更に好ましい。当該モル数の上限は特に制限されないが、例えば、ｎ×５倍モル以下とすることができる。当該モル数としては、ｎ×４倍モル以下が好ましく、ｎ×３倍モル以下がより好ましい。但し、上記モル比は、ｎにかかわらず、１倍モル以上としてもよい。当該モル比としては、１．２倍モル以上が好ましく、１．５倍モル以上がより好ましい。当該モル比としては、５倍モル以下または４倍モル以下が好ましく、３倍モル以下または２倍モル以下がより好ましい。理論量よりも少ないポリオール化合物（ＩＩ）を用いて重合度を調整することにより、二次元または三次元の網目状構造を有しながらも可溶性のポリウレタンを製造し得る。

[0061] ポリオール化合物（ＩＩ）の一部を、ジオール化合物に交換してもよい。当該ジオール化合物は、ｎ＝２であるポリオール化合物（ＩＩ）に相当する。

[0062] 塩基の存在下、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）とポリオール化合物（ＩＩ）を反応させてもよい。塩基としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－メチルイミダゾール等の有機塩基；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等の無機塩基が挙げられ、反応液に対する溶解性や適度な塩基性の観点からは有機塩基が好ましい。また、反応後、有機塩基は蒸留により反応液から除去できる場合がある。塩基の使用量は適宜調整すればよいが、例えば、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）とポリオール化合物（ＩＩ）のうちモル数の少ない方に対して、０．０１倍モル以上、１倍モル以下用いることができる。但し、コストや残留の観点からは、塩基を用いないこともでき得る。

[0063] 反応温度は適宜調整すればよく、例えば、１０℃以上、２００℃以下とすることができる。また、常温下で反応を行ってもよいし、使用する溶媒など

に応じて、加熱還流条件下で反応を行ってもよい。当該反応温度が高いほど、反応は良好に進行し得る。よって、当該反応温度としては２５℃以上または４０℃以上が好ましく、５０℃以上がより好ましく、８０℃以上がより更に好ましい。一方、当該温度が高過ぎると含フッ素ポリウレタンが着色するおそれがあり得るため、当該温度としては１５０℃以下が好ましく、１２０℃以下がより好ましく、１１０℃以下がより更に好ましい。

[0064] 反応時間も適宜調整すればよく、含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）またはポリオール化合物（ＩＩ）の少なくとも一方の消費がクロマトグラフィーやＮＭＲスペクトル等で確認されるまでや、予備実験などで決定すればよいが、例えば、１時間以上、２００時間以下とすることができる。

[0065] 反応後は、通常の後処理を行うことができる。例えば、含フッ素ポリウレタンは固体または粘性液体として得られる場合が多いため、反応後、溶媒などを留去すればよい。また、含フッ素ポリウレタンを溶媒で洗浄してもよい。

[0066] 本発明者らの実験によれば、少なくとも含フッ素ビスカルバメート化合物（Ｉ）とポリオール化合物（ＩＩ）との反応後反応液からは、イソシアネートは検出されなかった。よって、本発明方法は、毒性の高いイソシアネート化合物を用いることなく、含フッ素ポリウレタンを簡便、安全、且つ効率的に製造することができる。また、本発明により製造される含フッ素ポリウレタンは、主骨格が置換基としてフルオロ基を有する鎖状有機基であるため、耐熱性、柔軟性、耐薬品性、撥水性などに優れる。更に、残留し得る含フッ素アルコールにより、ポリウレタンの品質がより一層高まる場合もあり得る。また、本発明により製造されるポリウレタンは、二次元または三次元の網目状化学構造を有するため、強度、耐熱性、耐薬品性、耐候性などにより一層優れると考えられる。なお、本発明に係るポリウレタンは３価以上のポリオール化合物（ＩＩ）を重合させて製造されており、高分子化学の分野では、３価以上のモノマーを重合させれば二次元または三次元の網目状構造を有するポリマーを製造できることは一般的に受け入れられている。

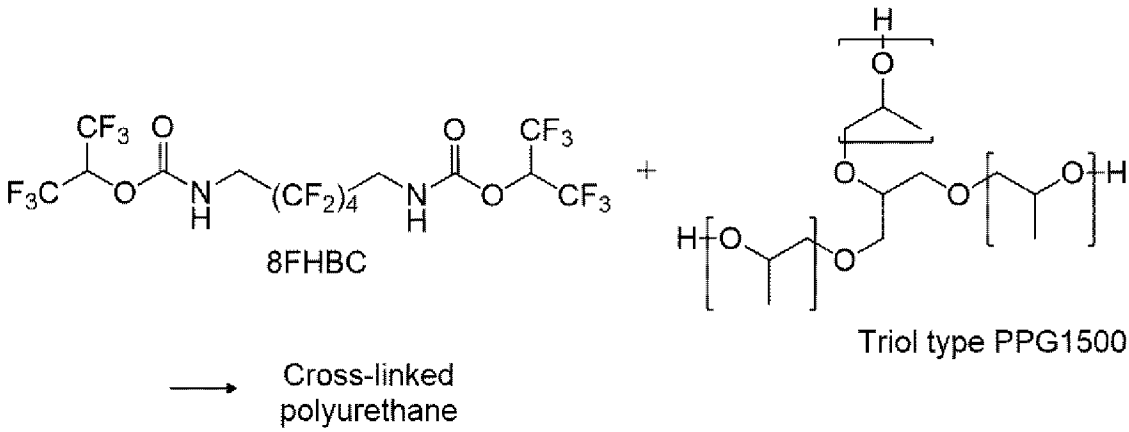
[0067] 本願は、２０２３年２月９日に出願された日本国特許出願第２０２３－１８７１３号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０２３年２月９日に出願された日本国特許出願第２０２３－１８７１３号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0068] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0069] 実施例１： ８ＦＨＢＣとトリオール型ＰＰＧ１５００による網目状ポリウレタン合成

[化3]



７ｍＬの試験管に、８ＦＨＢＣ（１９５ｍｇ，０．３０ｍｍｏｌ）、トリオール型ＰＰＧ１５００（３００ｍｇ，０．２０ｍｍｏｌ）、ＤＡＢＣＯ（３．４ｍｇ，０．０３ｍｍｏｌ）、及びトルエン（０．５ｍＬ）を入れ、１００℃で４日間撹拌した。反応液から溶媒を減圧蒸留で除去した後、１００℃で２時間真空乾燥させることにより、溶媒に不溶の薄黄色透明固体の目的物を定量的に得た（収量：３９５ｍｇ）。

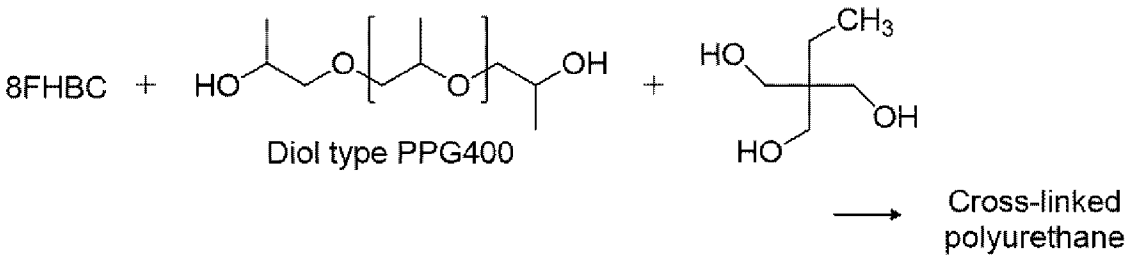
得られた固体を赤外吸収分光法で分析したところ、ウレタン結合中のカルボニル基由来の１７２８ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークが確認されたことから、ポリウレタンが生成していることが確認された。

ＩＲ（ＡＴＲ）ν３３３０，２９７２，２８７１，１７２８，１５４１，１４５４，１３７４，１２５３，１０９６，１０２４，９３４，８６４，７８０，７４４ｃｍ$^{-1}$

生成物はある程度、有機溶媒に可溶であり、ＨＰＬＣから平均分子量を求めたところ、M_w＝１１３８０、M_n＝３３５０、M_w／M_n＝３．４０と見積もることができた。なお、ＮＭＲ測定のために、溶媒を留去して固化させたところ、重合が更に進行して不溶性固体となったため、ＮＭＲ測定は実施できなかった。

[0070] 実施例２： ８ＦＨＢＣ、ジオール型ＰＰＧ４００、トリメチロールプロパンによる網目状ポリウレタン合成

[化4]



７ｍＬの試験管に、８ＦＨＢＣ（１９５ｍｇ，０．３０ｍｍｏｌ）、ジオール型ＰＰＧ４００（１０８ｍｇ，０．２７ｍｍｏｌ）、トリメチロールプロパン（２．７ｍｇ，０．０２ｍｍｏｌ）、ＤＡＢＣＯ（３．４ｍｇ，０．０３ｍｍｏｌ）、及びトルエン（０．５ｍＬ）を入れ、１００℃で４日間撹拌した。反応液から溶媒を減圧蒸留で除去した後、１００℃で２時間真空乾燥させることにより、褐色粘性液体の目的物を定量的に得た（収量：１９６ｍｇ）。

得られた固体を赤外吸収分光法で分析したところ、ウレタン結合中のカルボニル基由来の１７１４ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークが確認されたことから、ポリウレタンが生成していることが確認された。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，２９３Ｋ）δ／ｐｐｍ＝５．３６（ｂｒｓ），４．９５（ｓ），３．８７（ｂｒｓ），３．５６－３．３９（ｍ），３．１４（ｓ），１．２５（ｓ），１．２４（ｓ），１．１３（ｓ）

^{13}C NMR（１００MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$，２９３Ｋ）δ／ｐｐｍ＝１５６．２１，７５．６８，７５．５２，７５．３５，７５．２５，７５．０６，７３．３０，７２．９９，７１．７０，７１．６４，７１．３５，６７．９６，４４．８２，４１．４２，４１．１６，４０．９６，２５．６１，１７．１９，１６．７９

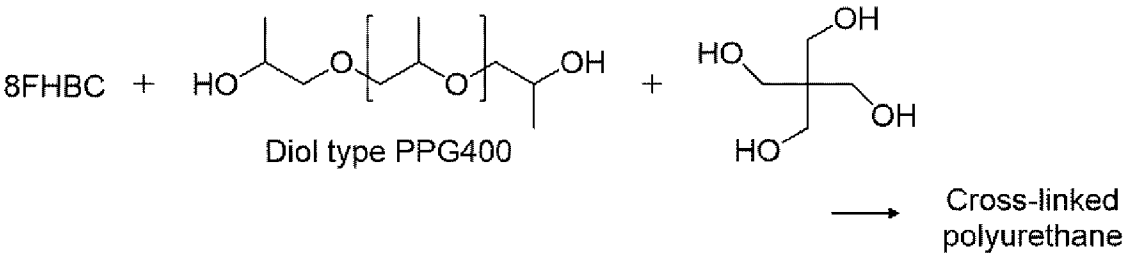
^{19}F NMR（３７６MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$，２９３Ｋ）δ／ｐｐｍ＝－１１９．０４，－１２３．６９

ＩＲ（ＡＴＲ）ν３３２０，２９７５，２８７３，１７１４，１５４２，１４５５，１３７６，１２５４，１１６１，１１０３，１０１７，９４２，８６４，７８０，７４４ｃｍ$^{-1}$

生成物はある程度、有機溶媒に可溶であり、ＨＰＬＣから平均分子量を求めたところ、M_w＝２１８００、M_n＝９８６０、M_w/M_n＝２．２１と見積もることができた。

[0071] 実施例３： ８ＦＨＢＣ、ジオール型ＰＰＧ４００、ペンタエリトリトールによる網目状ポリウレタン合成

[化5]



７ｍＬの試験管に、８ＦＨＢＣ（１９５ｍｇ，０．３０ｍｍｏｌ）、ジオール型ＰＰＧ４００（１０４ｍｇ，０．２６ｍｍｏｌ）、ペンタエリトリトール（２．７ｍｇ，０．０２ｍｍｏｌ）、ＤＡＢＣＯ（３．４ｍｇ，０．０３ｍｍｏｌ）、及びトルエン（０．５ｍＬ）を入れ、１００℃で４日間撹拌した。反応液から溶媒を減圧蒸留で除去した後、１００℃で２時間真空乾燥させることにより、溶媒に不溶の褐色粘性固体の目的物を定量的に得た（収量：１９３ｍｇ）。

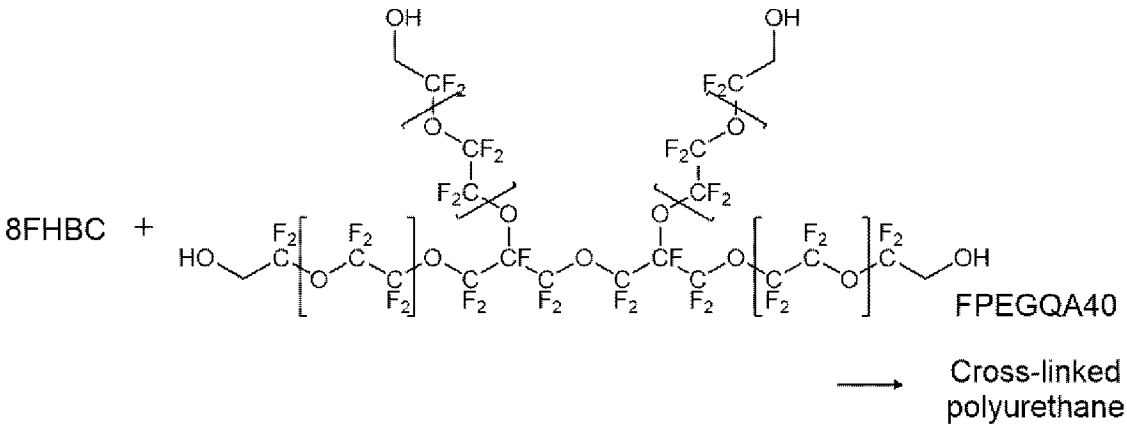
得られた固体を赤外吸収分光法で分析したところ、ウレタン結合中のカル

ボニル基由来の１７１５ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークが確認されたことから、ポリウレタンが生成していることが確認された。

ＩＲ（ＡＴＲ）ν３３１６，２９７３，２９３４，２８７３，１７１５，１５４１，１４５６，１３７６，１２５４，１１６０，１１０３，１０１７，９４１，８６４，７７９，７４４ｃｍ$^{-1}$

[0072] 実施例４：　８ＦＨＢＣとＦＰＥＧＱＡ４０による網目状ポリウレタン合成

[化6]



７ｍＬの試験管に、８ＦＨＢＣ（１９５ｍｇ，０．３０ｍｍｏｌ）、ＦＰＥＧＱＡ４０（６００ｍｇ，０．１５ｍｍｏｌ）、ＤＡＢＣＯ（３．４ｍｇ，０．０３ｍｍｏｌ）、及びトルエン（０．５ｍＬ）を入れ、１００℃で二日間撹拌した。反応液から溶媒を減圧蒸留で除去した後、１００℃で２時間真空乾燥させることにより、溶媒に不溶の白色固体の目的物を定量的に得た（収量：５１３ｍｇ）。

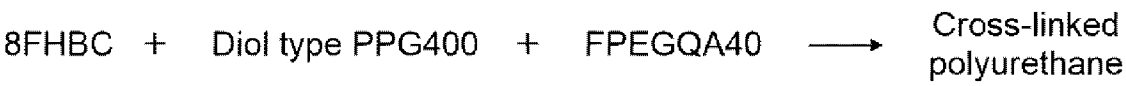
得られた固体を赤外吸収分光法で分析したところ、ウレタン結合中のカルボニル基由来の１７３４ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークが確認されたことから、ポリウレタンが生成していることが確認された。

ＩＲ（ＡＴＲ）ν３３４７，２９７６，１７３４，１６９８，１５４１，１１０８，１００１，６８８ｃｍ$^{-1}$

得られたポリマーの写真を図１に示す。図１の通り、得られたポリウレタンは着色の無い白色のものであった。

[0073] 実施例５： ８ＦＨＢＣ、ジオール型ＰＰＧ４００、ＦＰＥＧＱＡ４０による網目状ポリウレタン合成

[化7]



７ｍＬの試験管に、８ＦＨＢＣ（１９５ｍｇ，０．３０ｍｍｏｌ）、ジオール型ＰＰＧ４００（１０４ｍｇ，０．２６ｍｍｏｌ）、ＦＰＥＧＱＡ４０（８０ｍｇ，０．０２ｍｍｏｌ）、ＤＡＢＣＯ（３．４ｍｇ，０．０３ｍｍｏｌ）、及びトルエン（０．５ｍＬ）を入れ、１００℃で５日間撹拌した。反応液から溶媒を減圧蒸留で除去した後、１００℃で２時間真空乾燥させることにより、溶媒に不溶の褐色粘性固体の目的物を定量的に得た（収量：２５０ｍｇ）。

得られた固体を赤外吸収分光法で分析したところ、ウレタン結合中のカルボニル基由来の１７１４ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークが確認されたことから、ポリウレタンが生成していることが確認された。

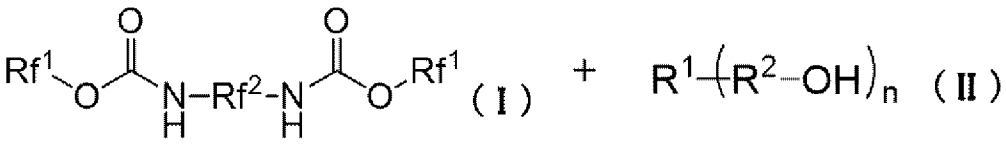
ＩＲ（ＡＴＲ）ν３３２０，２９７６，２９３５，２８７３，１７１４，１５４１，１４５４，１３７７，１２５１，１１５８，１１０５，１０１７，９４２，８６３，７８０，７４４ｃｍ$^{-1}$

請求の範囲

[請求項1] 網目状ポリウレタンを製造するための方法であって、

下記式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と、下記式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[化1]



（Ｉ） ＋ （ＩＩ）

［式中、

Ｒｆ[1]は含フッ素C_{1-6}アルキル基を示し、

Ｒｆ[2]は含フッ素二価有機基を示し、

Ｒ[1]はｎ価有機基を示し、

Ｒ[2]は二価有機基を示し、

ｎは、３以上、８以下の整数を示す。］

[請求項2] 塩基の存在下、上記式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と上記式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる請求項１に記載の方法。

[請求項3] 上記塩基が有機塩基である請求項２に記載の方法。

[請求項4] １０℃以上、１２０℃以下の温度範囲内において上記式（Ｉ）で表される含フッ素ビスカルバメート化合物と上記式（ＩＩ）で表されるポリオール化合物とを反応させる請求項１に記載の方法。

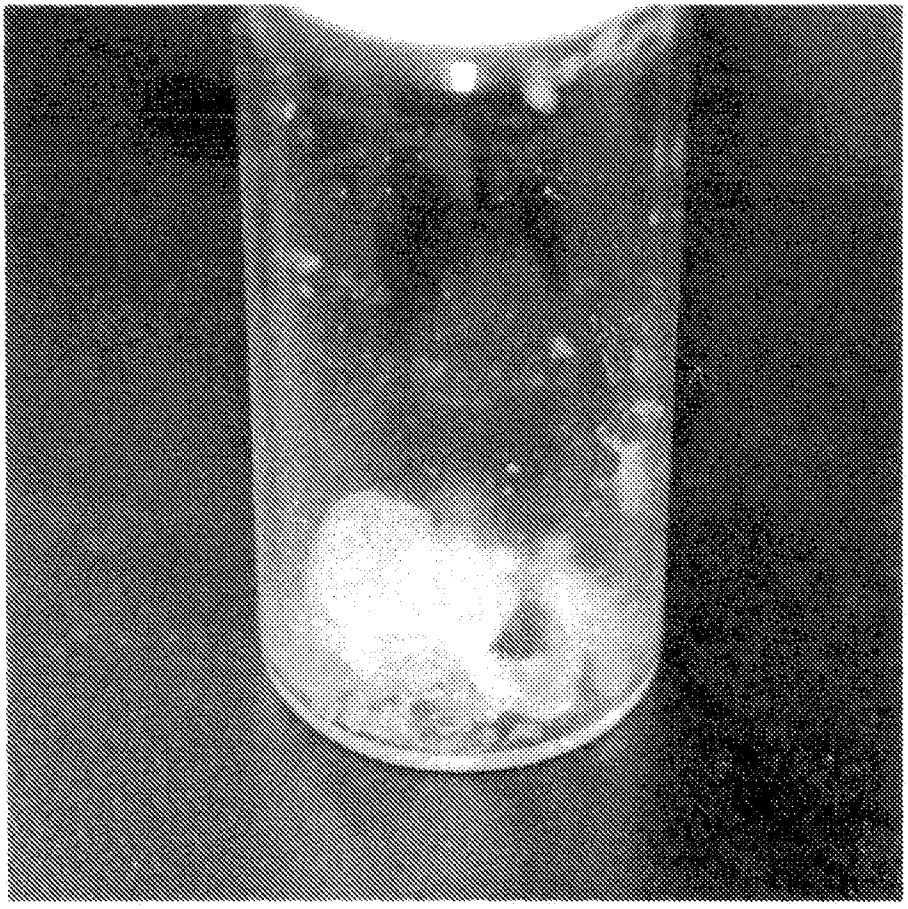
[請求項5] Ｒ[1]が、フルオロ基で置換されてもよく且つエーテル基を含んでもよいC_{2-10}ｎ価鎖状炭化水素基である請求項１に記載の方法。

[請求項6] Ｒ[2]が、フルオロ基で置換されてもよく且つエーテル基を含んでもよいC_{2-10}二価鎖状炭化水素基である請求項１に記載の方法。

[請求項7] Ｒ[2]が式－［－Ｏ－Ｒ[4]－］－（式中、Ｒ[4]は、フルオロ基で置換されてもよいC_{1-8}アルカンジイル基を示す。）で表される繰り返し単位を

含む請求項１に記載の方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/003400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/80(2006.01)i; ***C08G 71/04***(2006.01)i
FI: C08G18/80 087; C08G71/04

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)

C08G2/00-85/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 9-302069 A (KYOWA YUKA KK) 25 November 1997 (1997-11-25) claims, paragraph [0034], column of examples (for example, example 3), etc.	1-7
X	US 4621149 A (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 04 November 1986 (1986-11-04) claims, column 14, lines 44-47, column of examples (for example, example 190), etc.	1-7
X	JP 63-213535 A (DAINICHI COLOR & CHEM. MFG. CO., LTD.) 06 September 1988 (1988-09-06) claims, column of examples, etc.	1-7
X	CN 110092888 A (TONGJI UNIVERSITY) 06 August 2019 (2019-08-06) claims, paragraphs [0006], [0025], column of examples, etc.	1-7
X	JP 2022-41367 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 11 March 2022 (2022-03-11) claims, column of examples (for example, example 9), etc.	1-7

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
10 April 2024	**23 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/003400

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2023/080049 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) 11 May 2023 (2023-05-11)	1-7
P, A	WO 2023/080052 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) 11 May 2023 (2023-05-11)	1-7
A	JP 2015-225689 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 14 December 2015 (2015-12-14)	1-7
A	JP 2002-500654 A (HUNTSMAN ICI CHEMICALS LLC) 08 January 2002 (2002-01-08)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/003400

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 9-302069 A	25 November 1997	(Family: none)	
US 4621149 A	04 November 1986	JP 58-124756 A	
		JP 58-124757 A	
		JP 58-126854 A	
		JP 58-126855 A	
		JP 58-128357 A	
		JP 58-128358 A	
		JP 58-128359 A	
		JP 58-128360 A	
		JP 58-135847 A	
		JP 58-144359 A	
		JP 58-144361 A	
		JP 58-144362 A	
		JP 58-144360 A	
		JP 58-146546 A	
		JP 58-146547 A	
		JP 58-146548 A	
		JP 58-146545 A	
		JP 58-146549 A	
		JP 58-146550 A	
		JP 58-148844 A	
		JP 58-150555 A	
		JP 58-157754 A	
		JP 58-157753 A	
		JP 58-164565 A	
		JP 58-167556 A	
		JP 58-118552 A	
		JP 58-110554 A	
		EP 83096 A2	
JP 63-213535 A	06 September 1988	(Family: none)	
CN 110092888 A	06 August 2019	(Family: none)	
JP 2022-41367 A	11 March 2022	(Family: none)	
WO 2023/080049 A1	11 May 2023	(Family: none)	
WO 2023/080052 A1	11 May 2023	(Family: none)	
JP 2015-225689 A	14 December 2015	(Family: none)	
JP 2002-500654 A	08 January 2002	WO 1998/054128 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/003400

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 18/80(2006.01)i; C08G 71/04(2006.01)i
FI: C08G18/80 087; C08G71/04

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（ＩＰＣ））

C08G2/00-85/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	JP 9-302069 A (協和油化株式会社) 25.11.1997 (1997-11-25) 特許請求の範囲,[0034],実施例欄(例えば[実施例3])等	1-7
X	US 4621149 A (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 04.11.1986 (1986-11-04) 特許請求の範囲,第14欄第44～47行,実施例欄(例えば[EXAMPLE 190])等	1-7
X	JP 63-213535 A (大日精化工業株式会社) 06.09.1988 (1988-09-06) 特許請求の範囲,実施例欄等	1-7
X	CN 110092888 A (TONGJI UNIVERSITY) 06.08.2019 (2019-08-06) 特許請求の範囲,[0006],[0025],実施例欄等	1-7
X	JP 2022-41367 A (旭化成株式会社) 11.03.2022 (2022-03-11) 特許請求の範囲,実施例欄(例えば[実施例9])等	1-7
P, A	WO 2023/080049 A1 (国立大学法人神戸大学) 11.05.2023 (2023-05-11)	1-7
P, A	WO 2023/080052 A1 (国立大学法人神戸大学) 11.05.2023 (2023-05-11)	1-7
A	JP 2015-225689 A (三洋化成工業株式会社) 14.12.2015 (2015-12-14)	1-7

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
10.04.2024	23.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

前田　孝泰 4J 9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 2002-500654 A (ハンツマン・アイシーアイ・ケミカルズ・エルエルシー) 08.01.2002 (2002-01-08)	1-7

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/003400

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-302069 A	25.11.1997	（ファミリーなし）	
US 4621149 A	04.11.1986	JP 58-124756 A	
		JP 58-124757 A	
		JP 58-126854 A	
		JP 58-126855 A	
		JP 58-128357 A	
		JP 58-128358 A	
		JP 58-128359 A	
		JP 58-128360 A	
		JP 58-135847 A	
		JP 58-144359 A	
		JP 58-144361 A	
		JP 58-144362 A	
		JP 58-144360 A	
		JP 58-146546 A	
		JP 58-146547 A	
		JP 58-146548 A	
		JP 58-146545 A	
		JP 58-146549 A	
		JP 58-146550 A	
		JP 58-148844 A	
		JP 58-150555 A	
		JP 58-157754 A	
		JP 58-157753 A	
		JP 58-164565 A	
		JP 58-167556 A	
		JP 58-118552 A	
		JP 58-110554 A	
		EP 83096 A2	
JP 63-213535 A	06.09.1988	（ファミリーなし）	
CN 110092888 A	06.08.2019	（ファミリーなし）	
JP 2022-41367 A	11.03.2022	（ファミリーなし）	
WO 2023/080049 A1	11.05.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/080052 A1	11.05.2023	（ファミリーなし）	
JP 2015-225689 A	14.12.2015	（ファミリーなし）	
JP 2002-500654 A	08.01.2002	WO 1998/054128 A1	