

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-108308

(P2016-108308A)

(43) 公開日 平成28年6月20日 (2016. 6. 20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 43/12 (2006.01)	C07C 43/12 CSP	4H006
C07C 41/06 (2006.01)	C07C 41/06	

審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 30 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-261744 (P2014-261744)</p> <p>(22) 出願日 平成26年12月25日 (2014. 12. 25)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2014-245454 (P2014-245454)</p> <p>(32) 優先日 平成26年12月4日 (2014. 12. 4)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル</p> <p>(74) 代理人 100100158 弁理士 鮫島 睦</p> <p>(74) 代理人 100138863 弁理士 言上 恵一</p> <p>(74) 代理人 100132252 弁理士 吉田 環</p> <p>(72) 発明者 三橋 尚志 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内</p>
--	--

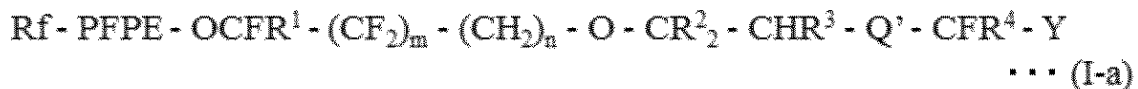
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化パーフルオロポリエーテル基含有化合物およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】合成中間体として有用な、末端にハロゲン原子を有するパーフルオロポリエーテル基含有化合物及びその製造方法の提供。

【解決手段】式(I-a)で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物等。式(I-a)で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式(A)で表される化合物と、式(B)で表される化合物と、を反応させることにより製造する方法。



(Y は C l 、 B r 又は I)



【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) :

【化 1】

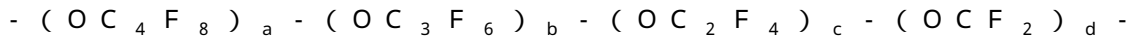


[式中 :

R f は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し；

10

P F P E は、一般式 :



(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0 ~ 200 の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Q は、炭素原子に結合した少なくとも 1 つの水素原子および少なくとも 1 つのフッ素原子を含む 2 価の有機基であり；

R¹ は、水素原子またはフッ素原子であり；

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

20

m は 0 ~ 3 の整数であり；

l は、0 または 1 である：ただし、R¹ がフッ素原子である場合、l は 1 である。]

で表される化合物、

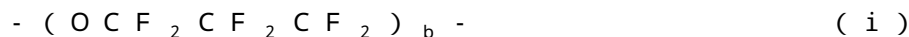
ただし、CF₃(OCF₂CF₂)₂₀(OCF₂)₁₆OCF₂CH₂OCF₂CHF₂OCF₂CF₂I は除く。

【請求項 2】

R f が、炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

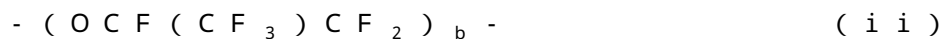
【請求項 3】

P F P E が、以下の式 (i) ~ (i v) のいずれか :

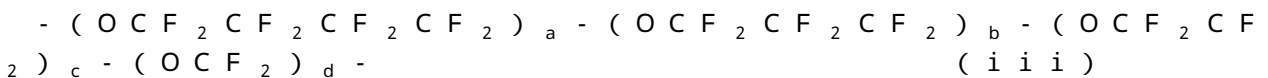


30

[式中、b は 1 ~ 200 の整数である。]



[式中、b は 1 ~ 200 の整数である。]



[式中、a および b は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 30 の整数であり、c および d は、それぞれ独立して、1 ~ 200 の整数であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

または



40

[式中、R⁸ は、OC₂F₄、OC₃F₆ および OC₄F₈ から選択される基であり；

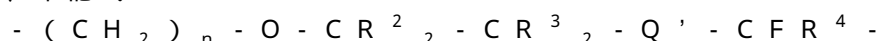
e は、2 ~ 100 の整数である。]

で表される基である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

l が 1 であり；

Q が、下記式 :



[式中 :

Q' は、2 価の有機基であり；

R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

50

R³ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

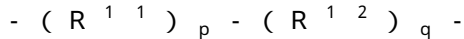
R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり；

n は、1～6の整数である。]

で表される基である、請求項1～3のいずれかに記載の化合物。

【請求項5】

Q' が、下記式：



[式中、R¹¹ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、-NR¹³-（式中、R¹³ は、水素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す）または2価の極性基であり；

10

R¹² は、各出現においてそれぞれ独立して、-CR¹⁴₂-（式中、R¹⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す）であり；

p は、1～6の整数であり；

q は、0～20の整数であり；

添字pまたはqを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、請求項4に記載の化合物。

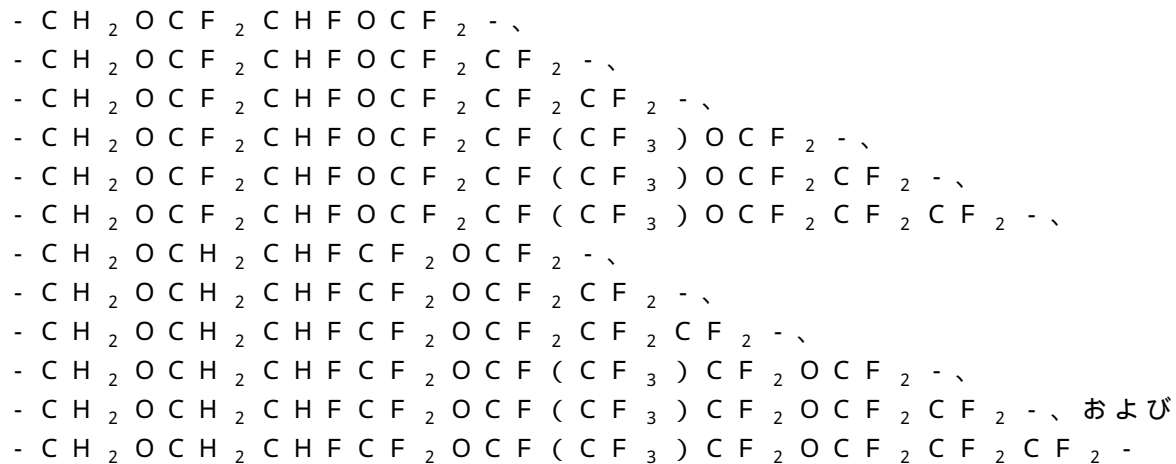
【請求項6】

R¹¹ が酸素原子であり、R¹² が、各出現においてそれぞれ独立して、-CF₂-または-CF(CF₃)-である、請求項5に記載の化合物。

20

【請求項7】

Q が、



30

から選択される基である、請求項1～4のいずれかに記載の化合物。

【請求項8】

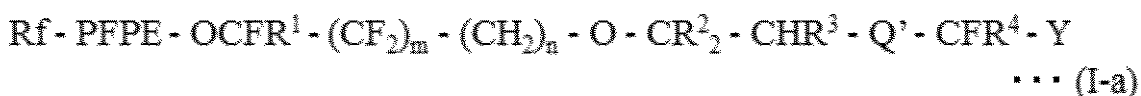
Y がヨウ素である、請求項1～7のいずれかに記載の化合物。

【請求項9】

下記一般式(Ia)：

40

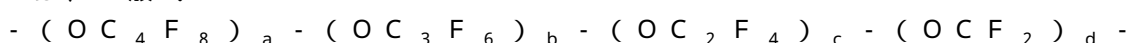
【化2】



[式中：

Rf は、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

PFPE は、一般式：



50

(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Q'は、2価の有機基であり；

R¹は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R²は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R³は、水素原子またはフッ素原子であり；

R⁴は、水素原子またはフッ素原子であり；

Yは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

10

mは、0～3の整数であり；

nは、1～6の整数である。]

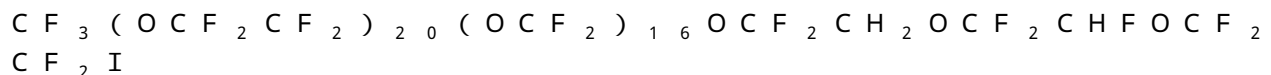
で表される請求項1に記載の化合物。

【請求項10】

R⁴が、フッ素原子である、請求項4または9に記載の化合物。

【請求項11】

下記構造：



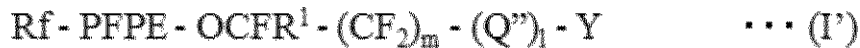
を有する化合物。

20

【請求項12】

下記一般式(I')：

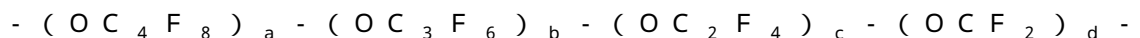
【化3】



[式中：

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

PFPEは、一般式：



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

30

で表される基であり；

Q''は、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を含む2価の有機基であり；

R¹は、水素原子またはフッ素原子であり；

Yは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

mは0～3であり；

lは、0または1である。]

40

で表される化合物の製造方法であって、下記一般式(A)：

【化4】



[式中、Rf、PFPE、R¹およびmは、上記と同意義であり；

nは、1～6の整数である。]

で表される化合物と、下記式(B)：

【化5】



[式中、Y は、上記と同意義であり；

Q' は、2 価の有機基であり；

R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；R³ は、水素原子またはフッ素原子であり；R⁴ は、水素原子またはフッ素原子である。]

で表される化合物とを反応させることを含む方法。

10

【請求項13】

式(B)で表される化合物が、下記式(C)：

【化6】

[式中、R²、R³、R⁴、Q' および Y は、式(B)の記載と同意義であり；

X は、ハロゲン原子である。]

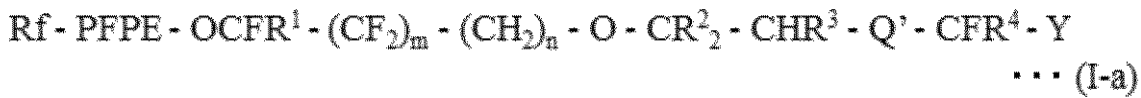
で表される化合物から得られることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

20

一般式(I')で表される化合物が、下記一般式(I-a)：

【化7】

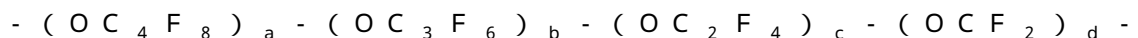


[式中：

R_f は、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

PFPE は、一般式：

30



(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも1であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Q' は、2 価の有機基であり；

R¹ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；R³ は、水素原子またはフッ素原子であり；R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり；

40

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

m は、0～3の整数であり；

n は、1～6の整数である。]

で表される化合物である、請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】

Q' が、下記式：

[式中、R¹¹ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、-NR¹³- (式中、R¹³ は、水素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) または2 価の極性基であり；

50

R^{12} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-CR^{14}_2-$ (式中、 R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてよい低級アルキル基を表す) であり；

p は、1～6の整数であり；

q は、0～20の整数であり；

添字 p または q を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、請求項 12～14のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

R^4 が、フッ素原子である、請求項 12～15のいずれかに記載の化合物。

10

【請求項 17】

Q'' が、

- $CH_2OCF_2CHFOCF_2-$ 、
 - $CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2-$ 、
 - $CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_2-$ 、
 - $CH_2OCF_2CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2-$ 、
 - $CH_2OCF_2CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2-$ 、
 - $CH_2OCF_2CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2-$ 、
 - $CH_2OCH_2CHF_2CF_2OCF_2-$ 、
 - $CH_2OCH_2CHF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、
 - $CH_2OCH_2CHF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、
 - $CH_2OCH_2CHF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、
 - $CH_2OCH_2CHF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、および
 - $CH_2OCH_2CHF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$
- から選択される基であり、

20

Q' が、

- $O-$ 、
 - $OCF-$ 、
 - OCF_2CF_2- 、
 - $OCF_2CF(CF_3)O-$
 - $OCF_2CF(CF_3)OCF_2-$
 - $OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2-$
 - CF_2O- 、
 - CF_2OCF_2- 、
 - $CF_2OCF_2CF_2-$ 、
 - $CF_2OCF(CF_3)CF_2O-$ 、
 - $CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ 、および
 - $CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2-$ 、
- から選択される基である、請求項 12～16のいずれかに記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン化パーフルオロポリエーテル基含有化合物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

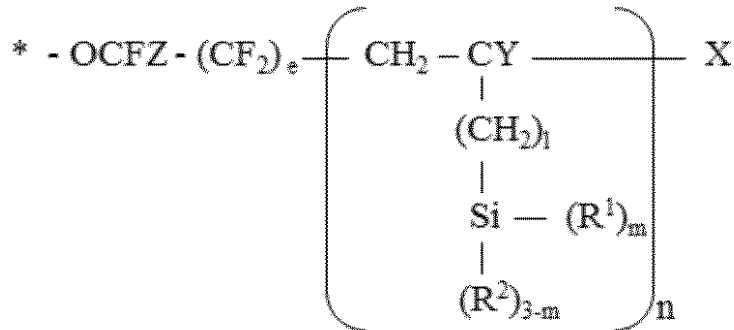
ある種の含フッ素シラン化合物は、基材の表面処理に用いると、優れた撥水性、撥油性、防汚性などを提供し得ることが知られている。含フッ素シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層(以下、「表面処理層」とも言う)は、いわゆる機能性薄膜として、例えばガラス、プラスチック、繊維、建築資材など種々多様な基材に施されている。

50

【0003】

そのような含フッ素シラン化合物として、パーフルオロポリエーテル基を分子主鎖に有し、Si原子に結合した加水分解可能な基を分子末端または末端部に有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物が知られている。例えば、特許文献1には、下記一般式：

【化1】



10

[式中、R_fは、パーフルオロアルキル基であり、Zは、フッ素またはトリフルオロメチル基であり、a、b、c、dおよびeは、それぞれ独立して、0または1以上の整数であり、Yは、水素または炭素数1~4のアルキル基であり、Xは、水素、臭素またはヨウ素であり、R¹は、水酸基または加水分解可能な置換基であり、R²は、水素または1価の炭化水素基であり、1は0、1または2であり、mは、1、2または3であり、nは2以上の整数である。]

20

で表されるパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物が記載されている。

【0004】

上記の化合物は、ヨウ素移動重合法（特許文献2参照）により合成することができる。具体的には、特許文献1では、含フッ素ポリマー鎖の末端にヨウ素を導入し、得られた含フッ素ポリマー鎖の末端にヨウ素を有する化合物に、エチレン性二重結合を有するシラン化合物を、ラジカルリビング重合（ヨウ素移動重合）させることにより合成している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第97/07155号

【特許文献2】特開平01-294709号公報

【特許文献3】特開平09-263728号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来、含フッ素ポリマー鎖の末端にヨウ素を導入するには、末端に酸フルオライド基（-COF）を有する含フッ素ポリマーの-COF基を、アルカリ条件下でヨウ素と反応させて、-I基に置換する方法が用いられてきた（特許文献1および3）。

40

【0007】

しかしながら、特許文献1および3に記載のようなヨウ素化は、含フッ素ポリマー鎖が-(OCF₂CF₂CF₂)-で表される繰り返し単位を有する場合には、好適に利用できるが、含フッ素ポリマー鎖が-(OCF₂CF₂)-および-(OCF₂)-で表される繰り返し単位を有する場合には、含フッ素ポリマー鎖の分解が生じ、副生成物が生成する等、ヨウ素化が難しかった。

【0008】

50

本発明は、含フッ素ポリマー（即ち、パーフルオロポリエーテル基）の構造に拘わらず、末端にハロゲン原子を有するパーフルオロポリエーテル基含有化合物を好適に製造する方法を提供することを目的とする。また、本発明は、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を合成するための新規な構造を有する合成中間体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】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討した結果、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコールと、一方の端にハロゲン原子を有し、他端に二重結合を有する化合物を反応させることにより、パーフルオロポリエーテル基がいずれの構造を有する場合であっても、末端にハロゲン原子を有するパーフルオロポリエーテル基含有化合物を好適に製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0010】

即ち、本発明の第1の要旨によれば、下記一般式(I)：

【化2】

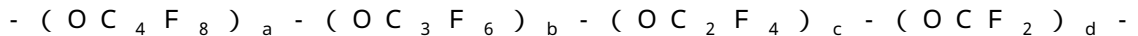


[式中：

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

20

PFPEは、一般式：



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Qは、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子および少なくとも1つのフッ素原子を含む2価の有機基であり；

R¹は、水素原子またはフッ素原子であり；

30

Yは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

mは0～3の整数であり；

lは、0または1である：ただし、R¹がフッ素原子である場合、lは1である。]

で表される化合物が提供される。

【0011】

本発明の第2の要旨によれば、下記一般式(I')：

【化3】

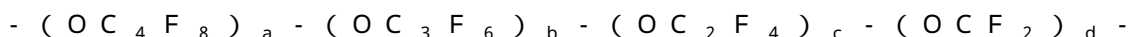


40

[式中：

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

PFPEは、一般式：



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

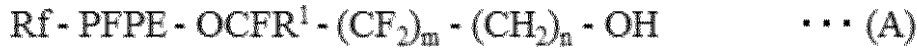
Q''は、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を含む2価の有機基であり；

50

R¹ は、水素原子またはフッ素原子であり；
 Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；
 m は 0 ~ 3 であり；
 l は、0 または 1 である。]

で表される化合物の製造方法であって、下記一般式 (A)：

【化 4】



[式中、Rf、PFPE、R¹ および m は、上記と同意義であり；
 n は、1 ~ 6 の整数である。]

10

で表される化合物と、下記式 (B)：

【化 5】



[式中、Y は、上記と同意義であり；
 Q' は、2 価の有機基であり；
 R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；
 R³ は、水素原子またはフッ素原子であり；
 R⁴ は、水素原子またはフッ素原子である。]

20

で表される化合物とを反応させることを含む方法が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の方法によれば、新規なハロゲン化パーフルオロポリエーテル基含有化合物を合成することが可能になる。また、このハロゲン化パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の製造中間体として用いることができ、種々の構造を有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の合成を可能にする。

【発明を実施するための形態】

30

【0013】

以下、本発明の化合物について説明する。

【0014】

本発明は、下記一般式 (I)：

【化 6】

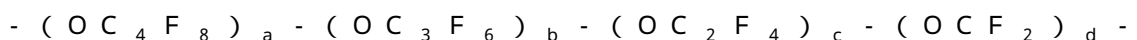


[式中：

Rf は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し；

40

PFPE は、一般式：



(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0 ~ 200 の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Q は、炭素原子に結合した少なくとも 1 つの水素原子および少なくとも 1 つのフッ素原子を含む 2 価の有機基であり；

R¹ は、水素原子またはフッ素原子であり；

50

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

m は 0 ~ 3 の整数であり；

l は、0 または 1 である：ただし、R¹ がフッ素原子である場合、l は 1 である。]
で表される化合物を提供する。

【 0 0 1 5 】

上記式 (I) 中、R_f は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基を表す。

【 0 0 1 6 】

上記 1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基における「炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数 1 ~ 6、特に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

【 0 0 1 7 】

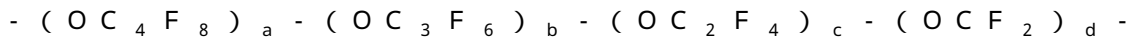
上記 R_f は、好ましくは、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されている炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基であり、より好ましくは C F₂ H - C_{1 - 1 5} フルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 1 6 のパーフルオロアルキル基である。

【 0 0 1 8 】

該炭素数 1 ~ 1 6 のパーフルオロアルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数 1 ~ 6、特に炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基、具体的には - C F₃、- C F₂ C F₃、または - C F₂ C F₂ C F₃ である。

【 0 0 1 9 】

上記式 (I) 中、P F P E は、一般式：



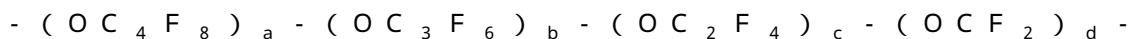
を表し、パーフルオロ (ポリ) エーテル基に該当する。ここに、a、b、c および d は、それぞれ独立して 0 または 1 以上の整数であって、a、b、c および d の和が少なくとも 1 であれば特に限定されるものではない。好ましくは、a、b、c および d は、それぞれ独立して 0 以上 2 0 0 以下の整数、例えば 1 以上 2 0 0 以下の整数であり、より好ましくは、それぞれ独立して 0 以上 1 0 0 以下の整数、例えば 1 以上 1 0 0 以下の整数である。さらに好ましくは、a、b、c および d の和は、1 0 以上、好ましくは 2 0 以上であり、2 0 0 以下、好ましくは 1 0 0 以下である。また、a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。これら繰り返し単位のうち、- (O C₄ F₈) - は、- (O C F₂ C F₂ C F₂ C F₂) -、- (O C F (C F₃) C F₂ C F₂) -、- (O C F₂ C F (C F₃) C F₂) -、- (O C F₂ C F₂ C F (C F₃)) -、- (O C (C F₃)₂ C F₂) -、- (O C F₂ C (C F₃)₂) -、- (O C F (C F₃) C F (C F₃)) -、- (O C F (C₂ F₅) C F₂) - および - (O C F₂ C F (C₂ F₅)) - のいずれであってもよいが、好ましくは - (O C F₂ C F₂ C F₂ C F₂) - である。- (O C₃ F₆) - は、- (O C F₂ C F₂ C F₂) -、- (O C F (C F₃) C F₂) - および - (O C F₂ C F (C F₃)) - のいずれであってもよいが、好ましくは - (O C F₂ C F₂ C F₂) - である。また、- (O C₂ F₄) - は、- (O C F₂ C F₂) - および - (O C F (C F₃)) - のいずれであってもよいが、好ましくは - (O C F₂ C F₂) - である。

【 0 0 2 0 】

一の態様において、P F P E は、- (O C₃ F₆)_b - (式中、b は 1 以上 2 0 0 以下、好ましくは 1 0 以上 1 0 0 以下の整数である) であり、好ましくは - (O C F₂ C F₂ C F₂)_b - (式中、b は上記と同意義である) である。

【 0 0 2 1 】

別の態様において、P F P E は、



(式中、a および b は、それぞれ独立して 0 以上または 1 以上 3 0 以下、好ましくは 0 以

10

20

30

40

50

上10以下の整数であり、cおよびdは、それぞれ独立して1以上200以下、好ましくは10以上100以下の整数である。a、b、cおよびdの和は、10以上、好ましくは20以上であり、200以下、好ましくは100以下である。添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である)であり、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_a - (OCF_2CF_2CF_2)_b - (OCF_2CF_2)_c - (OCF_2)_d$ (式中、a、b、cおよびdは上記と同意義である)である。例えば、PFPEは、 $-(OCF_2CF_2)_c - (OCF_2)_d$ (式中、cおよびdは上記と同意義である)であってもよい。

【0022】

さらに別の態様において、PFPEは、 $-(OC_2F_4 - R^8)_e$ で表される基である。式中、 R^8 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせである。 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から独立して選択される2または3つの基の組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば $-OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6-$ 、 $-OC_3F_6OC_4F_8-$ 、 $-OC_4F_8OC_4F_8-$ 、 $-OC_4F_8OC_3F_6-$ 、 $-OC_4F_8OC_2F_4-$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8-$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4-$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4-$ 、および $-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4-$ 等が挙げられる。上記eは、2~100の整数、好ましくは2~50の整数である。上記式中、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、好ましくは直鎖である。この態様において、PFPEは、好ましくは、 $-(OC_2F_4 - OC_3F_6)_e$ - または $-(OC_2F_4 - OC_4F_8)_e$ - である。

10

20

【0023】

上記式(I)中、Qは、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子および少なくとも1つのフッ素原子を含む2価の有機基である。

【0024】

本明細書において用いられる場合、「2価の有機基」とは、炭素を含有する2価の基を意味する。かかる2価の有機基としては、炭化水素から2個の水素原子を脱離させた基を意味する。かかる2価の有機基としては、特に限定されるものではないが、1つまたはそれ以上の置換基により置換されていてもよい2価の炭素数1~20の炭化水素基、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記「脂肪族炭化水素基」は、直鎖状、分枝鎖状または環状のいずれであってもよく、飽和または不飽和のいずれであってもよい。また、炭化水素基は、1つまたはそれ以上の環構造を含んでいてもよい。尚、かかる炭化水素基は、その末端または分子鎖中に、1つまたはそれ以上のN、O、S、Si、アミド、スルホニル、シロキサン、カルボニル、カルボニルオキシ等を有していてもよい。

30

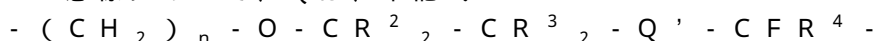
【0025】

本明細書において用いられる場合、上記炭化水素基の置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子；1個またはそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、 C_{2-6} アルキニル基、 C_{3-10} シクロアルキル基、 C_{3-10} 不飽和シクロアルキル基、5~10員のヘテロシクリル基、5~10員の不飽和ヘテロシクリル基、 C_{6-10} アリール基および5~10員のヘテロアリール基から選択される1個またはそれ以上の基が挙げられる。

40

【0026】

好ましい態様において、Qは、下記式：



[式中：

50

Q' は、2 価の有機基であり；
 R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；
 R³ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；
 R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり；
 n は、1 ~ 6 の整数である。]

で表される基である。

【0027】

上記 Q 中、Q' は、2 価の有機基である。好ましい態様において、Q' は、下記式：



で表される基である。この式中、添字 p または q を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。

10

【0028】

上記 Q' 中、R¹¹ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、-NR¹³- (式中、R¹³ は、水素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) または2 価の極性基である。ここに、低級アルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、これらは、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。好ましい態様において、R¹¹ は酸素原子である。

20

【0029】

上記 Q' における「2 価の極性基」としては、特に限定されないが、-C(O)-、-C(=NR¹³)-、および -C(O)NR¹³- (これらの式中、R¹³ は、上記と同意義であり、水素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) が挙げられる。ここに、低級アルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、これらは、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。

【0030】

上記 Q' 中、R¹² は、各出現においてそれぞれ独立して、-CR¹⁴₂- (式中、R¹⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) である。ここに、低級アルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、これらは、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。好ましい態様において、R¹² は、-CF₂- または -CF(CF₃)- である。

30

【0031】

一の態様において、Q' は、R¹¹ が酸素原子であり、R¹² は、それぞれ独立して、-CF₂- または -CF(CF₃)- である。

【0032】

上記 Q' 中、p は、1 ~ 6 の整数であり、好ましくは 1 ~ 3 の整数である。また、q は、0 ~ 20 の整数であり、好ましくは 0 ~ 10 の整数、より好ましくは 0 ~ 6 の整数である。

40

【0033】

上記 Q' の具体的な例としては、特に限定されないが、以下の基：

- O -、
- OCF₂ -、
- OCF₂CF₂ -、
- OCF₂CF₂CF₂ -
- OCF₂CF(CF₃)O -
- OCF₂CF(CF₃)OCF₂ -

50

- O C F₂ C F (C F₃) O C F₂ C F₂ -
- C F₂ O -、
- C F₂ O C F₂ -、
- C F₂ O C F₂ C F₂ -、
- C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O -、
- C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ -、または
- C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ C F₂ -、

が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

好ましくは、Q'は、

- O -
- O C F₂ -、
- O C F₂ C F₂ -、または
- O C F₂ C F₂ C F₂ -

である。

【 0 0 3 5 】

上記Q中、R²は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり、R³は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子である。一の態様において、R³の少なくとも1つは水素原子である。

【 0 0 3 6 】

上記Q中、R⁴は、水素原子またはフッ素原子であり、好ましくはフッ素原子である。

【 0 0 3 7 】

上記Q中、nは、1～6の整数であり、好ましくは1～3の整数である。

【 0 0 3 8 】

上記Qの具体的な例としては、特に限定されないが、以下の基：

- C H₂ O C F₂ C H F O C F₂ -、
- C H₂ O C F₂ C H F O C F₂ C F₂ -、
- C H₂ O C F₂ C H F O C F₂ C F₂ C F₂ -、
- C H₂ O C F₂ C H F O C F₂ C F (C F₃) O C F₂ -、
- C H₂ O C F₂ C H F O C F₂ C F (C F₃) O C F₂ C F₂ -、
- C H₂ O C F₂ C H F O C F₂ C F (C F₃) O C F₂ C F₂ C F₂ -、
- C H₂ O C H₂ C H F C F₂ O C F₂ -、
- C H₂ O C H₂ C H F C F₂ O C F₂ C F₂ -、
- C H₂ O C H₂ C H F C F₂ O C F₂ C F₂ C F₂ -、
- C H₂ O C H₂ C H F C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ -、
- C H₂ O C H₂ C H F C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ C F₂ -、または
- C H₂ O C H₂ C H F C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ C F₂ C F₂ -

が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

上記式(I)中、R¹は、水素原子またはフッ素原子である。一の態様において、R¹はフッ素原子である。上記式(I)において、lが0である場合、即ちQが存在しない場合、R¹は水素原子である。

【 0 0 4 0 】

上記式(I)中、Yは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、好ましくはヨウ素原子である。

【 0 0 4 1 】

上記式(I)中、mは0～3の整数であり、好ましくは0～2の整数であり、例えば0または1である。

【 0 0 4 2 】

上記式(I)中、lは、0または1である。上記式(I)において、R¹がフッ素原子

10

20

30

40

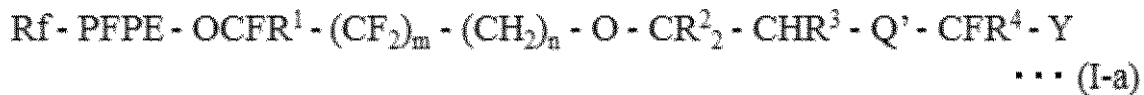
50

である場合、1 は 1 である。

【0043】

一の態様において、上記式 (I) で表される化合物は、下記一般式 (I a) :

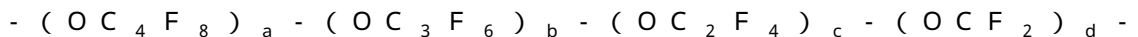
【化7】



[式中:]

R f は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し； 10

P F P E は、一般式：



(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0 ~ 200 の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Q ' は、2 価の有機基であり；

R ¹ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R ² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり； 20

R ³ は、水素原子またはフッ素原子であり；

R ⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり；

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

m は、0 ~ 3 の整数であり；

n は、1 ~ 6 の整数である。]

で表される化合物であり得る。

【0044】

一の態様において、上記式 (I) および式 (I a) で表される化合物は、CF₃(OCF₂CF₂)₂₀(OCF₂)₁₆OCF₂CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂I 以外の化合物である。即ち、上記式 (I) および式 (I a) で表される化合物には、CF₃(OCF₂CF₂)₂₀(OCF₂)₁₆OCF₂CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂I は含まれない。 30

【0045】

別の態様において、本発明は、CF₃(OCF₂CF₂)₂₀(OCF₂)₁₆OCF₂CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂I を提供する。

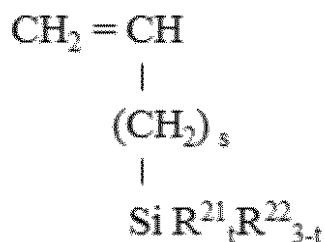
【0046】

本発明の化合物は、撥水撥油剤として有用なパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の合成中間体として用いられる。

【0047】

例えば、式 (I) で示される化合物を、下記式： 40

【化8】

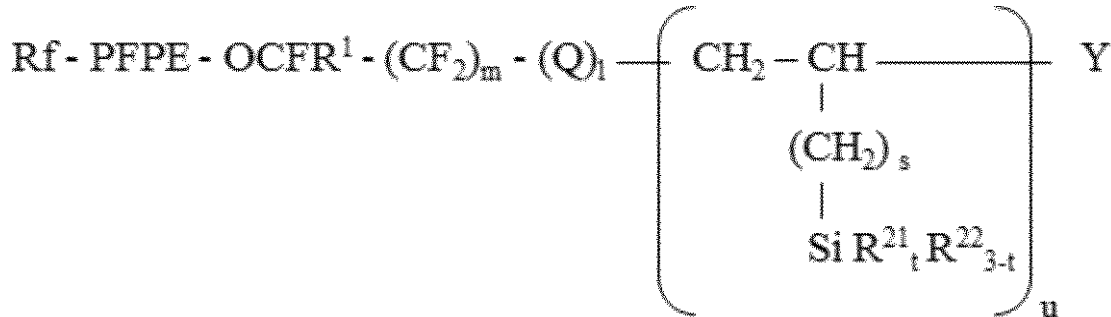


[式中:]

R^{21} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；
 R^{22} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し；
 s は、任意の整数であり、例えば 1 ~ 20 の整数であり；
 t は、1 ~ 3 の整数である。]

で表される化合物と反応させることにより、下記式：

【化 9】



10

[式中、 R_f 、 $PFPE$ 、 R^1 、 Q 、 Y 、 m 、 l 、 R^{21} 、 R^{22} 、 s および t は、上記と同意義であり、 u は、1 ~ 10 の整数である。]

で表される化合物を得ることができる。

【0048】

本発明は、一の要旨において、下記一般式 (I')：

20

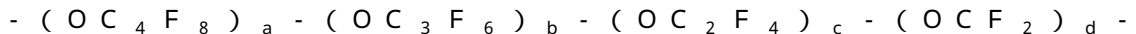
【化 10】



[式中：

R_f は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し；

$PFPE$ は、一般式：



(式中、 a 、 b 、 c および d は、それぞれ独立して、0 ~ 200 の整数であって、 a 、 b 、 c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a 、 b 、 c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

30

で表される基であり；

Q'' は、炭素原子に結合した少なくとも 1 つのフッ素原子を含む 2 価の有機基であり；

R^1 は、水素原子またはフッ素原子であり；

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

m は 0 ~ 3 であり；

l は、0 または 1 である。]

で表される化合物の製造方法であって、下記一般式 (A)：

40

【化 11】



[式中、 R_f 、 $PFPE$ 、 R^1 および m は、上記と同意義であり；

n は、1 ~ 6 の整数である。]

で表される化合物と、下記式 (B)：

【化 12】



50

[式中、Y は、上記と同意義であり；
 Q' は、2 価の有機基であり；
 R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；
 R³ は、水素原子またはフッ素原子であり；
 R⁴ は、水素原子またはフッ素原子である。]

で表される化合物とを反応させることを含む方法を提供する。

【0049】

この本発明の方法は、撥水撥油剤として有用なパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の合成中間体の合成に用いることができる。

【0050】

上記式 (I') 中、R_f、PFPE、R¹、Y、m および l は、上記式 (I) における同じ記号に対応し、それと同意義である。式 (I') における R_f、PFPE、R¹、Y、m および l の態様は、上記式 (I) におけるこれらの基の態様と同様である。

【0051】

上記式 (I') 中、Q'' は、炭素原子に結合した少なくとも 1 つのフッ素原子を含む 2 価の有機基である。

【0052】

一の態様において、Q'' は、炭素原子に結合した少なくとも 1 つの水素原子および少なくとも 1 つのフッ素原子を含む 2 価の有機基であり、上記式 (I) における Q に対応する。この態様において、式 (I') における Q'' の態様は、上記式 (I) における Q の態様と同様である。

【0053】

一の態様において、上記式 (I') で表される化合物は、上記した式 (I) で表される化合物であり得る。

【0054】

また、一の態様において、上記式 (I') で表される化合物は、上記した式 (I-a) で表される化合物であり得る。この態様において、式 (I') 中の Q'' は、式 (I-a) 中の $-(CH_2)_n-O-CR^2_2-CR^3_2-Q'-CFR^4-$ に対応する。

【0055】

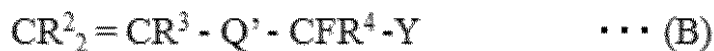
本発明の方法において、下記一般式 (A) :

【化 13】



で表される化合物と、下記一般式 (B) :

【化 14】

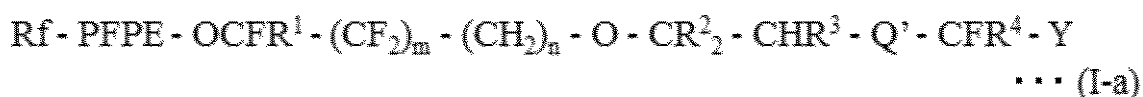


で表される化合物を反応させる。

【0056】

この反応において、式 (A) で表される化合物の -OH 基が、式 (B) で表される化合物の不飽和結合に付加し、下記式 (I-a) :

【化 15】



で表される化合物が得られる。

【0057】

10

20

30

40

50

当業者であれば、用いる反応物および目的の生成物に応じて、適当な溶媒、反応温度、反応時間、触媒等の条件を選択することができる。例えば、1, 3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンなどのフッ素系溶剤中で、アルカリ条件下、例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどを添加して、50 ~ 100 で加熱することにより、容易に目的の化合物を得ることができる。

【0058】

上記式(A)および式(B)における、R^f、PFPE、Q'、R¹、R²、R³、R⁴、Y、mおよびnは、上記の式(I)および式(I-a)の記載と同意義である。式(A)および式(B)における、R^f、PFPE、Q'、R¹、R²、R³、R⁴、Y、mおよびnの態様は、上記式(I)または式(I-a)におけるこれらの基の態様と同様である。

10

【0059】

上記式(A)および式(B)で表される化合物は、当該分野で公知の化合物であり、市販されているか、あるいは当業者であれば合成することができる。例えば、式(A)で表される化合物は、パーフルオロポリエーテル基含有末端酸フロライド体もしくは末端カルボン酸体を、NaBH₄などの還元剤で還元させる方法により合成することができ、式(B)で表される化合物は、WO2005/090270に記載の方法により合成することができる。

【0060】

一の態様において、上記式(A)で表される化合物と式(B)で表される化合物との反応で得られた式(I-a)で表される化合物は、他の式(I-a)で表される化合物に変換してもよい。また、別の態様において、上記式(A)で表される化合物と式(B)で表される化合物との反応で得られた式(I-a)で表される化合物は、フッ素化反応、置換反応等に付すことにより、式(I)または式(I')で表される化合物に変換することができる。

20

【0061】

例えば、反応器内温が5 ~ 100 で、F₂ガス濃度が1 ~ 20 vol%に調整したF₂/N₂混合ガスを5 ~ 200 ml/minで1 ~ 48時間流通させる方法等のフッ素化法により、炭素に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子に置換することができる。

30

【0062】

一の態様において、式(B)で表される化合物は、下記式(C)：

【化16】



[式中、R²、R³、R⁴、Q'およびYは、式(B)の記載と同意義であり；

Xは、ハロゲン原子である。]

で表される化合物から得ることができる。

【0063】

上記式において、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選択されるハロゲン原子であり、好ましくはヨウ素原子である。

40

【0064】

当業者であれば、用いる反応物および目的の生成物に応じて、適当な溶媒、反応温度、反応時間、触媒等の条件を選択することができる。

【0065】

また、式(C)で表される化合物は、別途式(B)で表される化合物に変換して用いてもよく、あるいは、式(A)で表される化合物と共に同じ系内に存在させ、式(B)で表される化合物への変換と式(A)で表される化合物との反応を連続的に行ってもよい。

【実施例】

50

【0066】

・実施例 1

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた 1 L の 4 つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{20}(\text{OCF}_2)_{16}\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ただし、混合物中には $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ および / または $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ の繰り返し単位を微量含む化合物も微量含まれる) で表されるパーフルオロポリエーテル変性アルコール体 (150 g) 1, 3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (100 ml)、水酸化ナトリウム (5.2 g) を仕込み、70 で 2 時間攪拌した。その後、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (26.0 g) を加え、85 で 4 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、パーフルオロヘキサン (220 g) を加えて不溶物をろ過し、分液ロートで 3 N 塩酸による洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にヨウ素を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物 (134 g) を得た。

10

・パーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物：



内部標準物質として 1, 3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (8.00 ppm : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$) を用いて、 $^1\text{H NMR}$ を測定した。

$^1\text{H NMR}$: $\delta = 4.35$ (m, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.97 (d, $-\text{CHF}-$)

【0067】

・実施例 2

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた 1 L の 4 つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{19}(\text{OCF}_2)_{14}\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ただし、混合物中には $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ および / または $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ の繰り返し単位を微量含む化合物も微量含まれる) で表されるパーフルオロポリエーテル変性アルコール体 (150 g)、1, 3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (100 ml)、水酸化ナトリウム (5.0 g) を仕込み、70 で 2 時間攪拌した。その後、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (25.2 g) を加え、85 で 4 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、パーフルオロヘキサン (220 g) を加えて不溶物をろ過し、分液ロートで 3 N 塩酸による洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にヨウ素を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物 (135 g) を得た。

30

・パーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物：



内部標準物質として 1, 3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (8.00 ppm : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$) を用いて $^1\text{H NMR}$ を測定した。

$^1\text{H NMR}$: $\delta = 4.35$ (m, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.97 (d, $-\text{CHF}-$)

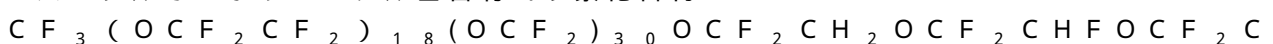
【0068】

・実施例 3

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた 1 L の 4 つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{18}(\text{OCF}_2)_{30}\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ただし、混合物中には $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ および / または $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ の繰り返し単位を微量含む化合物も微量含まれる) で表されるパーフルオロポリエーテル変性アルコール体 (150 g)、1, 3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (100 ml)、水酸化ナトリウム (6.2 g) を仕込み、70 で 2 時間攪拌した。その後、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (31.2 g) を加え、85 で 4 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、パーフルオロヘキサン (220 g) を加えて不溶物をろ過し、分液ロートで 3 N 塩酸による洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にヨウ素を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物 (132 g) を得た。

40

・パーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物：



50

F₂I

内部標準物質として1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(8.00ppm : C₆H₄(CF₃)₂)を用いて、¹H NMRを測定した。

¹H NMR : = 4.33 (m, -CH₂O-), 5.96 (d, -CHF-)

【0069】

・実施例4

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた1Lの4つ口フラスコに、平均組成CF₃CF₂CF₂(OCF₂CF₂CF₂)₂OCF₂CF₂CH₂OHで表されるパーフルオロポリエーテル変性アルコール体(150g)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(100ml)、水酸化ナトリウム(5.9g)を仕込み、70で2時間攪拌した。その後、CF₂=CFOCF₂CF₂I(29.6g)を加え、85で4時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、パーフルオロヘキサン(220g)を加えて不溶物をろ過し、分液ロートで3N塩酸による洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にヨウ素を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物(140g)を得た。

10

・パーフルオロポリエーテル基含有ヨウ素化合物：

CF₃CF₂CF₂(OCF₂CF₂CF₂)₂OCF₂CF₂CH₂OCF₂CHF
OCF₂CF₂I

内部標準物質として1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(8.00ppm : C₆H₄(CF₃)₂)を用いて、¹H NMRを測定した。

20

¹H NMR : = 4.44 (m, -CH₂O-), 6.00 (d, -CHF-)

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明は、種々多様なパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の製造するために好適に利用され得る。

【手続補正書】

【提出日】平成27年11月25日(2015.11.25)

【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】

下記一般式(I)：

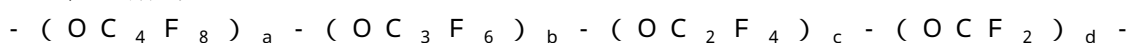
【化1】



[式中：

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基を表し；

PFPEは、一般式：



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0~200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Qは、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子および少なくとも1つのフッ素原子を含む2価の有機基であり；

R¹ は、水素原子またはフッ素原子であり；
 Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；
 m は 0 ~ 3 の整数であり；

l は、0 または 1 である：ただし、R¹ がフッ素原子である場合、l は 1 である。]

で表される化合物、

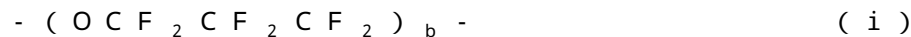
ただし、CF₃(OCF₂CF₂)₂₀(OCF₂)₁₆OCF₂CH₂OCF₂CHF
 OCF₂CF₂I は除く。

【請求項 2】

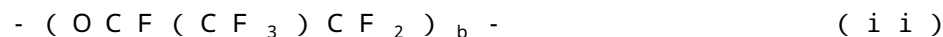
R^f が、炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

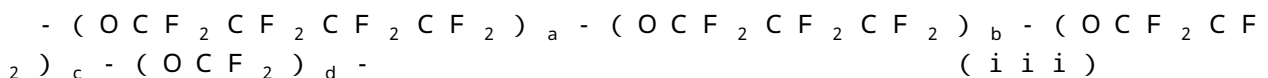
P F P E が、以下の式 (i) ~ (iv) のいずれか：



[式中、b は 1 ~ 200 の整数である。]



[式中、b は 1 ~ 200 の整数である。]



[式中、a および b は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 30 の整数であり、c および d は、それぞれ独立して、1 ~ 200 の整数であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

または



[式中、R⁸ は、OC₂F₄、OC₃F₆ および OC₄F₈ から選択される基であり；

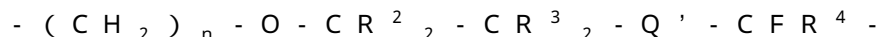
e は、2 ~ 100 の整数である。]

で表される基である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

l が 1 であり；

Q が、下記式：



[式中：

Q' は、2 価の有機基であり；

R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R³ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり；

n は、1 ~ 6 の整数である。]

で表される基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 5】

Q' が、下記式：



[式中、R¹¹ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、-NR¹³- (式中、R¹³ は、水素原子、または 1 つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) または 2 価の極性基であり；

R¹² は、各出現においてそれぞれ独立して、-CR¹⁴₂- (式中、R¹⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、または 1 つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) であり；

p は、1 ~ 6 の整数であり；

q は、0 ~ 20 の整数であり；

添字 p または q を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】

R^{1 1} が酸素原子であり、R^{1 2} が、各出現においてそれぞれ独立して、-CF₂- または -CF(CF₃)- である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

Q が、

-CH₂OCF₂CHF₂OCF₂-、
 -CH₂OCF₂CHF₂OCF₂CF₂-、
 -CH₂OCF₂CHF₂OCF₂CF₂CF₂-、
 -CH₂OCF₂CHF₂OCF₂CF(CF₃)OCF₂-、
 -CH₂OCF₂CHF₂OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-、
 -CH₂OCF₂CHF₂OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、および
 -CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-
 から選択される基である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の化合物。

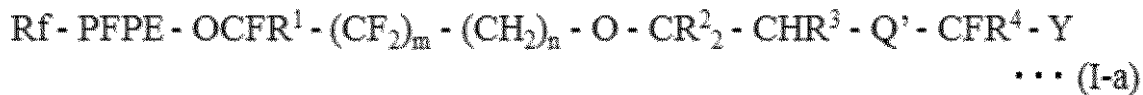
【請求項 8】

Y がヨウ素である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 9】

下記一般式 (I a) :

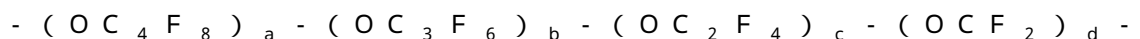
【化 2】



[式中 :

R_f は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し ;

PFPE は、一般式 :



(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0 ~ 200 の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり ;

Q' は、2 価の有機基であり ;

R¹ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり ;

R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり ;

R³ は、水素原子またはフッ素原子であり ;

R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり ;

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり ;

m は、0 ~ 3 の整数であり ;

n は、1 ~ 6 の整数である。]

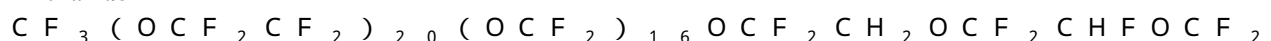
で表される請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 10】

R⁴ が、フッ素原子である、請求項 4 または 9 に記載の化合物。

【請求項 11】

下記構造 :



CF_2I

を有する化合物。

【請求項12】

下記一般式(I'):

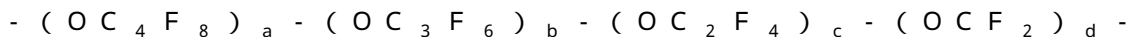
【化3】



[式中:]

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基を表し;

PFPEは、一般式:



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0~200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり;

Q''は、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を含む2価の有機基であり;

R¹は、水素原子またはフッ素原子であり;

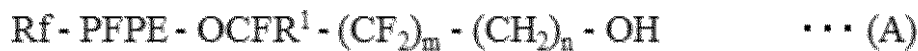
Yは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり;

mは0~3であり;

lは、0または1である。]

で表される化合物の製造方法であって、下記一般式(A):

【化4】



[式中、Rf、PFPE、R¹およびmは、上記と同意義であり;

nは、1~6の整数である。]

で表される化合物と、下記式(B):

【化5】



[式中、Yは、上記と同意義であり;

Q'は、2価の有機基であり;

R²は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり;

R³は、水素原子またはフッ素原子であり;

R⁴は、水素原子またはフッ素原子である。]

で表される化合物とを反応させることを含む方法。

【請求項13】

式(B)で表される化合物が、下記式(C):

【化6】



[式中、R²、R³、R⁴、Q'およびYは、式(B)の記載と同意義であり;

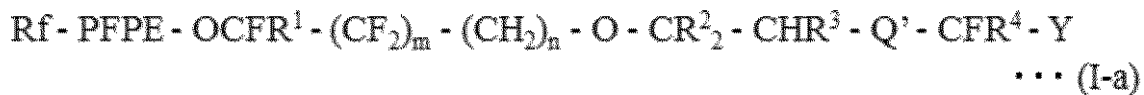
Xは、ハロゲン原子である。]

で表される化合物から得られることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

一般式 (I ') で表される化合物が、下記一般式 (I - a) :

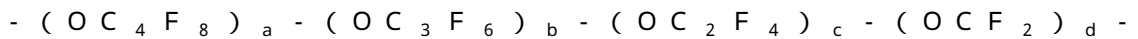
【化 7】



[式中 :

R f は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し ;

P F P E は、一般式 :



(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0 ~ 200 の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり ;

Q ' は、2 価の有機基であり ;

R ¹ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり ;

R ² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり ;

R ³ は、水素原子またはフッ素原子であり ;

R ⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり ;

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり ;

m は、0 ~ 3 の整数であり ;

n は、1 ~ 6 の整数である。]

で表される化合物である、請求項 12 または 13 に記載の方法。

【請求項 15】

Q ' が、下記式 :



[式中、R ¹¹ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、- NR ¹³ - (式中、R ¹³ は、水素原子、または 1 つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) または 2 価の極性基であり ;

R ¹² は、各出現においてそれぞれ独立して、- CR ¹⁴ ₂ - (式中、R ¹⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、または 1 つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) であり ;

p は、1 ~ 6 の整数であり ;

q は、0 ~ 20 の整数であり ;

添字 p または q を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

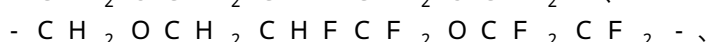
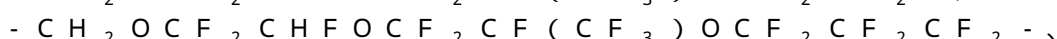
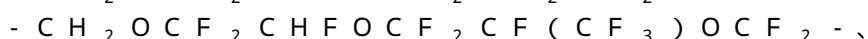
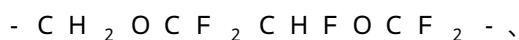
で表される基である、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

R ⁴ が、フッ素原子である、請求項 12 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

Q " が、



- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、および
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-

から選択される基であり、

Q'が、

- O -、
- OCF -、
- OCF₂CF₂-、
- OCF₂CF(CF₃)O -
- OCF₂CF(CF₃)OCF₂-
- OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-
- CF₂O -、
- CF₂OCF₂-、
- CF₂OCF₂CF₂-、
- CF₂OCF(CF₃)CF₂O -、
- CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂-、および
- CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、

から選択される基である、請求項12～16のいずれかに記載の方法。

【手続補正書】

【提出日】平成28年4月15日(2016.4.15)

【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】

下記一般式(I)：

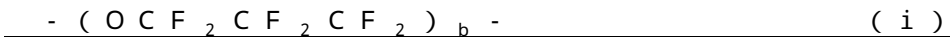
【化1】



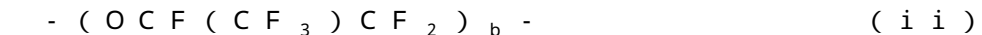
[式中：

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

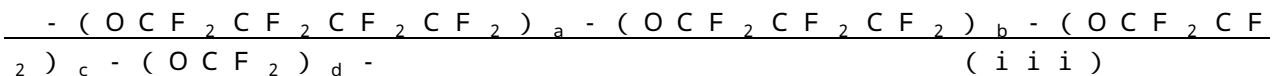
PFPEは、以下の式(i)～(iv)のいずれか：



[式中、bは1～200の整数である。]



[式中、bは1～200の整数である。]



[式中、aおよびbは、それぞれ独立して、0または1～30の整数であり、cおよびdは、それぞれ独立して、1～200の整数であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

または



[式中、R⁸は、OC₂F₄、OC₃F₆およびOC₄F₈から選択される基であり；

eは、2～100の整数である。]

で表される基であり；

Q は、炭素原子に結合した少なくとも 1 つの水素原子および少なくとも 1 つのフッ素原子を含む 2 価の有機基であり；

R¹ は、水素原子またはフッ素原子であり；

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

m は 0 ~ 3 の整数であり；

l は、0 または 1 である：ただし、R¹ がフッ素原子である場合、l は 1 である。]

で表される化合物、

ただし、CF₃(OCF₂CF₂)₂₀(OCF₂)₁₆OCF₂CH₂OCF₂CHF
OCF₂CF₂I は除く。

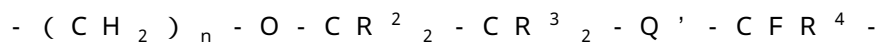
【請求項 2】

R^f が、炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

l が 1 であり；

Q が、下記式：



[式中：

Q' は、2 価の有機基であり；

R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R³ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり；

n は、1 ~ 6 の整数である。]

で表される基である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

R⁴ が、フッ素原子である、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

Q' が、下記式：



[式中、R¹¹ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、-NR¹³- (式中、R¹³ は、水素原子、または 1 つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) または 2 価の極性基であり；

R¹² は、各出現においてそれぞれ独立して、-CR¹⁴₂- (式中、R¹⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、または 1 つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) であり；

p は、1 ~ 6 の整数であり；

q は、0 ~ 20 の整数であり；

添字 p または q を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、請求項 3 または 4 に記載の化合物。

【請求項 6】

R¹¹ が酸素原子であり、R¹² が、各出現においてそれぞれ独立して、-CF₂- または -CF(CF₃)- である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

Q が、

- CH₂OCF₂CHFOCF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF(CF₃)OCF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂-、

- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂-、
 - CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂-、
 - CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-、
 - CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂-、
 - CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、および
 - CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-
 から選択される基である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の化合物。

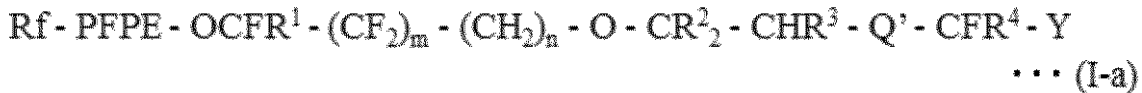
【請求項 8】

Y がヨウ素である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 9】

下記一般式 (I a) :

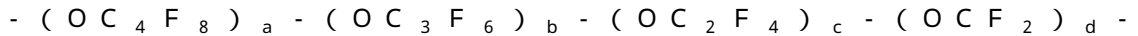
【化 2】



[式中 :

R f は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し ;

P F P E は、一般式 :



(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0 ~ 200 の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり ;

Q ' は、2 価の有機基であり ;

R¹ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり ;

R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり ;

R³ は、水素原子またはフッ素原子であり ;

R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり ;

Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり ;

m は、0 ~ 3 の整数であり ;

n は、1 ~ 6 の整数である。]

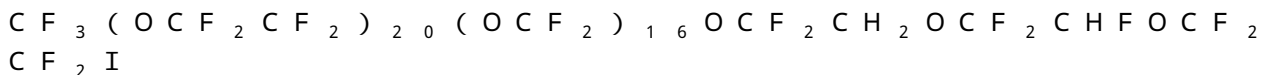
で表される化合物。

【請求項 10】

R⁴ が、フッ素原子である、請求項 9 に記載の化合物。

【請求項 11】

下記構造 :



を有する化合物。

【請求項 12】

下記一般式 (I ') :

【化 3】



[式中 :

R f は、各出現においてそれぞれ独立して、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し ;

P F P E は、一般式：

- (O C ₄ F ₈)_a - (O C ₃ F ₆)_b - (O C ₂ F ₄)_c - (O C F ₂)_d -
 (式中、 a、 b、 c および d は、それぞれ独立して、 0 ~ 2 0 0 の整数であって、 a、 b、 c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、 b、 c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Q " は、炭素原子に結合した少なくとも 1 つのフッ素原子を含む 2 価の有機基であり；

R ¹ は、水素原子またはフッ素原子であり；

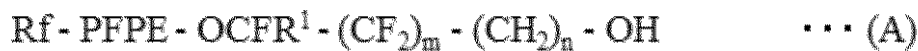
Y は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

m は 0 ~ 3 であり；

l は、 0 または 1 である。]

で表される化合物の製造方法であって、下記一般式 (A)：

【化 4】



[式中、 R f、 P F P E、 R ¹ および m は、上記と同意義であり；

n は、 1 ~ 6 の整数である。]

で表される化合物と、下記式 (B)：

【化 5】



[式中、 Y は、上記と同意義であり；

Q ' は、 2 価の有機基であり；

R ² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R ³ は、水素原子またはフッ素原子であり；

R ⁴ は、水素原子またはフッ素原子である。]

で表される化合物とを反応させることを含む方法。

【請求項 1 3】

式 (B) で表される化合物が、下記式 (C)：

【化 6】



[式中、 R ²、 R ³、 R ⁴、 Q ' および Y は、式 (B) の記載と同意義であり；

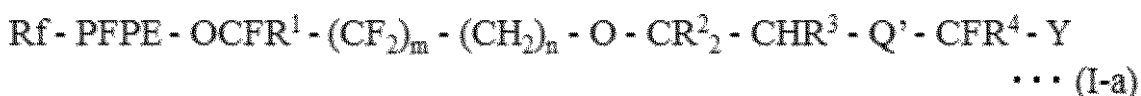
X は、ハロゲン原子である。]

で表される化合物から得られることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

一般式 (I ') で表される化合物が、下記一般式 (I - a)：

【化 7】



[式中：

R f は、各出現においてそれぞれ独立して、 1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基を表し；

P F P E は、一般式：

- (O C ₄ F ₈)_a - (O C ₃ F ₆)_b - (O C ₂ F ₄)_c - (O C F ₂)_d -

(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Q' は、2価の有機基であり；

R¹ は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R² は、それぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子であり；

R³ は、水素原子またはフッ素原子であり；

R⁴ は、水素原子またはフッ素原子であり；

Yは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり；

mは、0～3の整数であり；

nは、1～6の整数である。]

で表される化合物である、請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】

Q' が、下記式：



[式中、R¹¹ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、-NR¹³- (式中、R¹³ は、水素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) または2価の極性基であり；

R¹² は、各出現においてそれぞれ独立して、-CR¹⁴₂- (式中、R¹⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、または1つまたはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい低級アルキル基を表す) であり；

pは、1～6の整数であり；

qは、0～20の整数であり；

添字pまたはqを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、請求項12～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

R⁴ が、フッ素原子である、請求項12～15のいずれかに記載の方法。

【請求項17】

Q" が、

-CH₂OCF₂CHFOCF₂-、
 -CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂-、
 -CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂CF₂-、
 -CH₂OCF₂CHFOCF₂CF(CF₃)OCF₂-、
 -CH₂OCF₂CHFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-、
 -CH₂OCF₂CHFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂OCF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂OCF₂CF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂OCF₂CF₂CF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂-、
 -CH₂OCH₂CHF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、および
 -CH₂OCH₂CHF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-

から選択される基であり、

Q' が、

-O-、
 -OCF₂-、
 -OCF₂CF₂-、
 -OCF₂CF(CF₃)O-、
 -OCF₂CF(CF₃)OCF₂-

- O C F₂ C F (C F₃) O C F₂ C F₂ -
 - C F₂ O -、
 - C F₂ O C F₂ -、
 - C F₂ O C F₂ C F₂ -、
 - C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O -、
 - C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ -、および
 - C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ C F₂ -、
- から選択される基である、請求項 12 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 並川 敬
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 田枝 真由子
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 平賀 健太郎
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 杉山 明平
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB84 AC21 AC43 GN21 GP01 GP20