

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5119785号
(P5119785)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 61/12 (2006. 01)

C O 8 G 61/12

C O 8 G 65/333 (2006. 01)

C O 8 G 65/333

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-193480 (P2007-193480)
 (22) 出願日 平成19年7月25日 (2007. 7. 25)
 (65) 公開番号 特開2009-29877 (P2009-29877A)
 (43) 公開日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)
 審査請求日 平成22年6月22日 (2010. 6. 22)

(73) 特許権者 502145313
 ユニマテック株式会社
 東京都港区芝大門 1-12-15
 (74) 代理人 100066005
 弁理士 吉田 俊夫
 (74) 代理人 100114351
 弁理士 吉田 和子
 (72) 発明者 斉藤 智
 茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2
 ユニマテック株式会社内

審査官 井津 健太郎

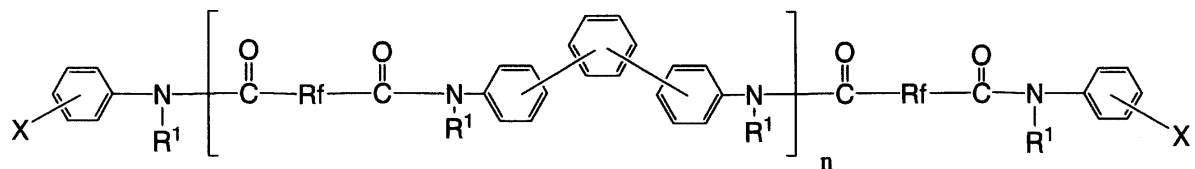
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリエーテルオリゴマー、その製造方法およびそれを含有する硬化性組成物

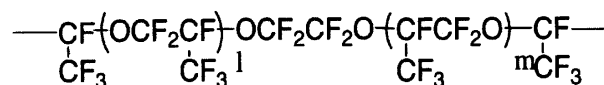
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基であり、Xはヨウ素原子または臭素原子であり、Xのフェニル基上の置換位置は NR^1 基に対してm-またはp-位であり、 R_f は下記一般式で表わされる2価のパーフルオロポリエーテル基であり、



ただし、1およびmはそれぞれ独立に10以上の整数で1+mは30～130であり、分子鎖内部の NR^1 基が結合したフェニレン基は、分子末端のフェニレン基と同じm-またはp-フェニレン基であり、2つの $C_6H_4NR^1$ 基が結合したフェニレン基は、それとは独立にm-またはp-フェニレン基であり、nは1以上の整数である)で表わされ、25℃における粘度が1～1000Pa・sである含フッ素ポリエーテルオリゴマー。

【請求項 2】

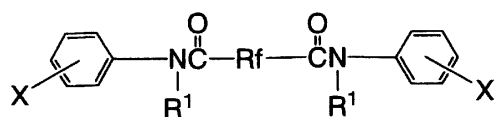
上記一般式において、Xがヨウ素原子である請求項1記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマー。

【請求項3】

上記一般式において、R¹がメチル基である請求項1記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマー。

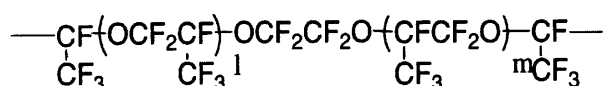
【請求項4】

一般式

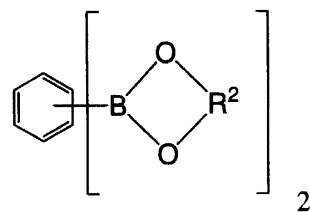


10

(ここで、R¹は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基であり、Xはヨウ素原子または臭素原子であり、Xのフェニル基上の置換位置はNR¹基に対してm-またはp-位であり、Rfは下記一般式で表わされる2価のパーフルオロポリエーテル基であり、



ただし、lおよびmはそれぞれ独立に10以上の整数でl+mは30～130である)で表わされる含フッ素ポリエーテルに、一般式



20

(ここで、R²は炭素数2～10の直鎖状または分岐状の2価の脂肪族炭化水素基である)で表わされる芳香族ボロン酸ジエステル化合物を反応させることを特徴とする請求項1記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

【請求項5】

含フッ素ポリエーテルに対し0.5～1.0のモル比で芳香族ボロン酸ジエステル化合物鎖延長剤が用いられる請求項4記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

【請求項6】

芳香族ボロン酸ジエステルが1,3-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンまたは1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンである請求項4または5記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

【請求項7】

芳香族ボロン酸ジエステル化合物による鎖延長反応の反応触媒として0価または2価の有機パラジウム化合物が用いられる請求項4記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

【請求項8】

塩基性無機化合物または塩基性有機化合物が鎖延長反応の中和剤として用いられる請求項4記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

【請求項9】

有機リン化合物が触媒安定化剤として用いられる請求項7記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

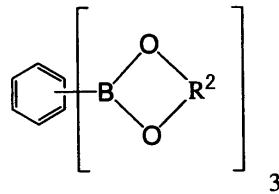
【請求項10】

(A) 請求項1記載の含フッ素ポリエーテルオリゴマー

100重量部

(B) 一般式

50



(ここで、R²は炭素数2～10の直鎖状または分岐状の2価の脂肪族炭化水素基である)

で表わされる芳香族ボロン酸トリエステル化合物

0.1～10重量部

(C) 0価または2価の有機パラジウム化合物

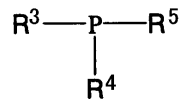
0.0001～1重量部

10

(D) 塩基性無機化合物または塩基性有機化合物

0.1～10重量部

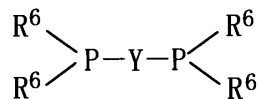
(E) 一般式



(ここで、R³、R⁴、R⁵はそれぞれ独立に、それぞれ置換基を有し得る炭素数1～10の鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数5～12の環状脂肪族炭化水素基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基である)

20

または一般式



(ここで、R⁶は置換基を有し得るフェニル基または炭素数1～6の脂肪族炭化水素基であり、Yは2価の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基またはメタロセン基である)

30

で表わされる有機リン化合物

0～5重量部

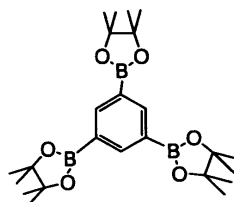
を含有してなる硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物。

【請求項11】

Xがヨウ素原子である含フッ素ポリエーテルオリゴマーが(A)成分として用いられた請求項10記載の硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物。

【請求項12】

(B)成分芳香族ボロン酸トリエステル化合物が1,3,5-トリス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン



40

である請求項10記載の硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物。

【請求項13】

(C)成分2価の有機パラジウム化合物が酢酸パラジウムである請求項10記載の硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物。

【請求項14】

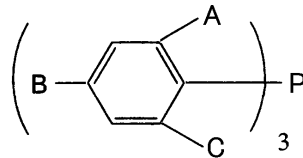
(D)成分塩基性無機化合物がリン酸カリウムである請求項10記載の硬化性含フッ素ポ

50

リエーテルオリゴマー組成物。

【請求項 15】

(E)成分有機リン化合物が、下記一般式



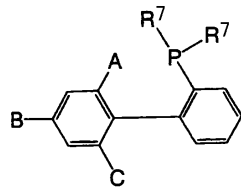
(ここで、A、B、Cはそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基あるいは炭素数1～3のアルキル基を有するアルコキシ基またはジアルキルアミノ基である)

10

で表わされる請求項 10 記載の硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物。

【請求項 16】

(E)成分有機リン化合物が、下記一般式



(ここで、A、B、Cはそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基あるいは炭素数1～3のアルキル基を有するアルコキシ基またはジアルキルアミノ基であり、R⁷は炭素数1～6の鎖状または環状の脂肪族炭化水素基である)

20

で表わされる請求項 10 記載の硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

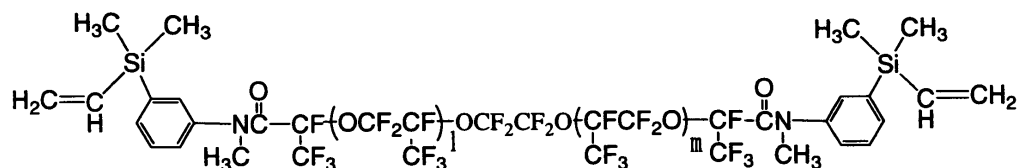
本発明は、含フッ素ポリエーテルオリゴマー、その製造方法およびそれを含有する硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性および低温特性に優れ、その上良好な耐薬品性を示す硬化物を与え得る含フッ素ポリエーテルオリゴマー、その製造方法およびそれを含有する硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

分子末端に官能基を有する含フッ素ポリエーテル化合物としては、例えば一般式

40

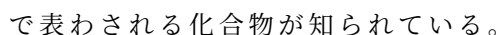


で表わされる化合物が知られている。

【特許文献 1】特開平 11-343336 号公報

【0003】

また、上記化合物の主鎖構造をオリゴマー化したより一般的な化合物として、一般式

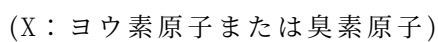


【 0 0 0 4 】

10

【 0 0 0 5 】

20



【 0 0 0 6 】

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

40

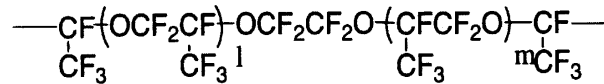
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明によって、一般式



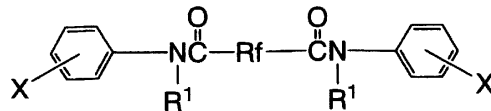
り、Rfは下記一般式で表わされる2価のパーフルオロポリエーテル基であり、



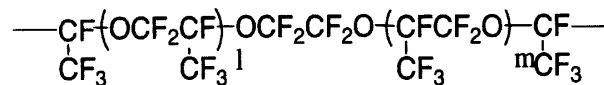
ただし、lおよびmはそれぞれ独立に10以上の整数でl+mは30~130であり、分子鎖内部のNR¹基に結合したフェニレン基は、分子末端のフェニレン基と同じm-またはp-フェニレン基であり、2つのC₆H₄NR¹基が結合したフェニレン基は、それとは独立にm-またはp-フェニレン基であり、nは1以上の整数である)で表わされ、25℃における粘度が1~1000Pa・sである含フッ素ポリエーテルオリゴマーが提供される。

【0009】

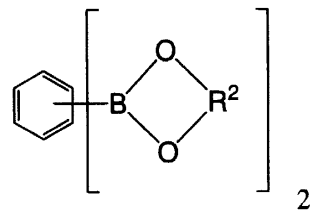
かかる含フッ素ポリエーテルオリゴマーは、一般式



(ここで、R¹は水素原子、炭素数1~3のアルキル基またはフェニル基であり、Xはヨウ素原子または臭素原子であり、Xのフェニル基上の置換位置はNR¹基に対してm-またはp-位であり、Rfは下記一般式で表わされる2価のパーフルオロポリエーテル基であり、



ただし、lおよびmはそれぞれ独立に10以上の整数でl+mは30~130である)で表わされる含フッ素ポリエーテルに、一般式



(ここで、R²は炭素数2~10の直鎖状または分岐状の2価の脂肪族炭化水素基である)で表わされる芳香族ボロン酸ジエステル化合物を反応させることにより製造される。

【0010】

このようにして得られる含フッ素ポリエーテルオリゴマーは、以下の硬化性組成物の主成分として用いられる。具体的には、本発明に係る硬化性組成物は、以下の各成分より構成される。

(A)成分	含フッ素ポリエーテルオリゴマー	100重量部
(B)成分	芳香族ボロン酸トリエステル化合物	0.1~10重量部
(C)成分	0価または2価の有機パラジウム化合物	0.0001~1重量部
(D)成分	塩基性無機化合物または塩基性有機化合物	0.1~10重量部
(E)成分	有機リン化合物	0~5重量部

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る含フッ素ポリエーテルオリゴマーは、入手容易な原料物質から、平易な反応によって製造することができる。また、特定の硬化剤および硬化触媒とともに、硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物を形成することができる。この硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物は、室温で適度な流動性を示すなど良好な加工性を有し、射出成形、RIM等種々の成形方法に適用できる。また、それを硬化することで、耐熱性および低温特性に優れ、さらにフッ化水素等の酸性条件下でも使用可能な程の耐薬品性にも優れ、また機械的強度が改善された硬化物を与える。かかる組成物を硬化して得られる成形物

10

20

30

40

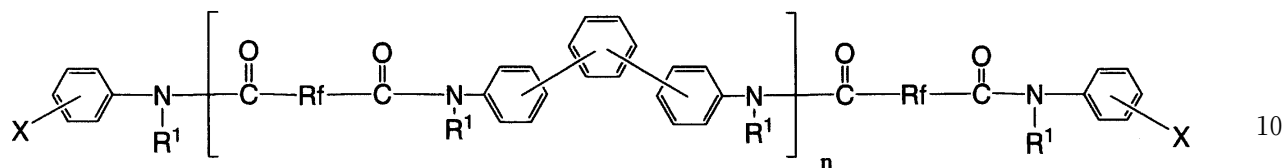
50

は、上述の如き諸特性を有するため、自動車燃料供給系シール材、オイルシール材、航空機燃料系および油圧系シール材、半導体製造装置シール材等の各種用途に好適に使用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

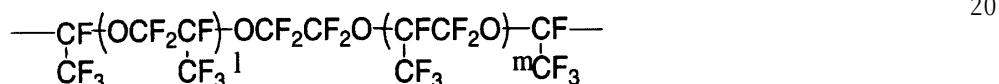
本発明の含フッ素ポリエーテルオリゴマー



において、 R^1 は水素原子、炭素数1~3のアルキル基またはフェニル基であり、製造面からはアルキル基またはフェニル基が好ましく、特にメチル基であることが好ましい。 X は、ヨウ素原子または臭素原子であり、 X のフェニル基上の置換位置は NR^1 基に対してm-またはp-位である。また、分子鎖内部の NR^1 基が結合したフェニレン基は、分子末端のフェニレン基と同じm-またはp-フェニレン基であり、2つの $\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}^1$ 基が結合したフェニレン基は、それとは独立にm-またはp-フェニレン基であり、 n は1以上の整数である。

【0013】

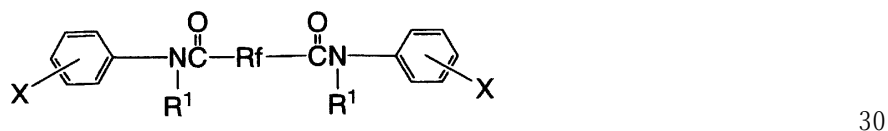
Rf は、一般式



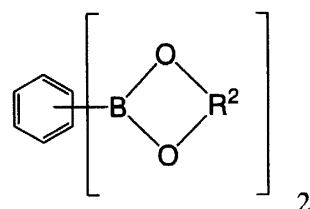
で表わされる2価のパーフルオロポリエーテル基である。上記パーフルオロポリエーテル基において、 l および m はそれぞれ独立に10以上の整数で $l+m$ は30~130である。

【0014】

かかる含フッ素ポリエーテルオリゴマーは、一般式



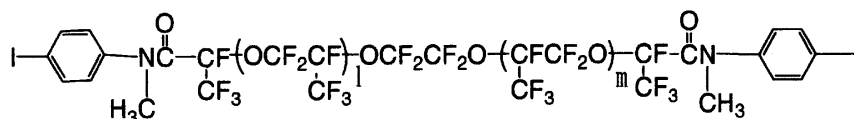
で表わされる含フッ素ポリエーテルに、一般式

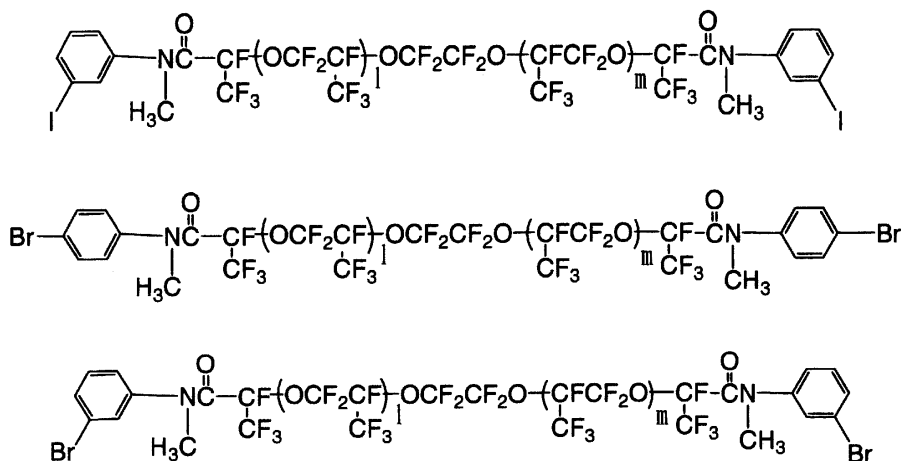


(ここで、 R^2 は炭素数2~10の直鎖状または分岐状の2価の脂肪族炭化水素基である)で表わされる芳香族ボロン酸ジエステル化合物を反応させることにより製造される。

【0015】

上記一般式で表わされる原料物質含フッ素ポリエーテルとしては、次のような化合物が例示される。





10

【0016】

この原料物質含フッ素ポリエーテルに対して、0.3～1.5モル、好ましくは0.5～1.0の割合で用いられる芳香族ボロン酸ジエステル化合物は、そのモル比が0.5で用いられた場合には、化学量論的には $n=1$ の含フッ素ポリエーテルオリゴマーが得られ、これよりもモル比を多く用いると、 n の値が1よりも大きい目的物質含フッ素ポリエーテルオリゴマーが得られるようになる。ただし、このモル比が1.0よりも多くなると、含フッ素ポリエーテルオリゴマーの分子末端が $-C_6H_4X$ 以外の基となり得るので、注意が必要である。

20

【0017】

鎖延長剤として用いられる、前記一般式で表わされる芳香族ボロン酸ジエステル化合物において、 R^2 としては、 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 等があげられる。具体的な芳香族ボロン酸ジエステル化合物としては、1,3-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン、1,3-ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)ベンゼン、1,3-ビス(4,4,6,6-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)ベンゼン、1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン、1,4-ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)ベンゼン、1,4-ビス(4,4,6,6-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)ベンゼン等が挙げられ、特に1,3-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン、1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンが製造の容易さから選ばれる。

30

【非特許文献1】J. Appl. Poly. Sci. 76巻 1257頁 (2000)

【0018】

これら両者間の反応、すなわち芳香族ボロン酸ジエステル化合物による鎖延長反応に際しては、0価または2価の有機パラジウム化合物が反応触媒として用いられる。有機パラジウム化合物としては、後記組成物の(C)成分に相当する化合物が、原料物質含フッ素ポリエーテルに対して0.01～50モル%、好ましくは0.1～10モル%の割合で用いられる。

【0019】

また、塩基性無機化合物または塩基性有機化合物が、反応の中和剤として、原料物質含フッ素ポリエーテルに対して1～10モル当量、好ましくは2～5モル当量の割合で用いられる。塩基性の無機化合物または有機化合物としては、後記組成物の(D)成分に相当する化合物が用いられる。

40

【0020】

さらに、分子内にリン化合物を含まない有機パラジウム化合物が反応触媒として用いられる場合には、触媒安定化剤として有機リン化合物を用いることが好ましく、有機リン化合物としては、後記組成物の(E)成分に相当する化合物が、有機パラジウム化合物反応触媒に対して0.5～10モル当量、好ましくは1～4モル当量の割合で用いられる。

【0021】

鎖延長反応に際しては、ベンゾトリフルオリド、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン

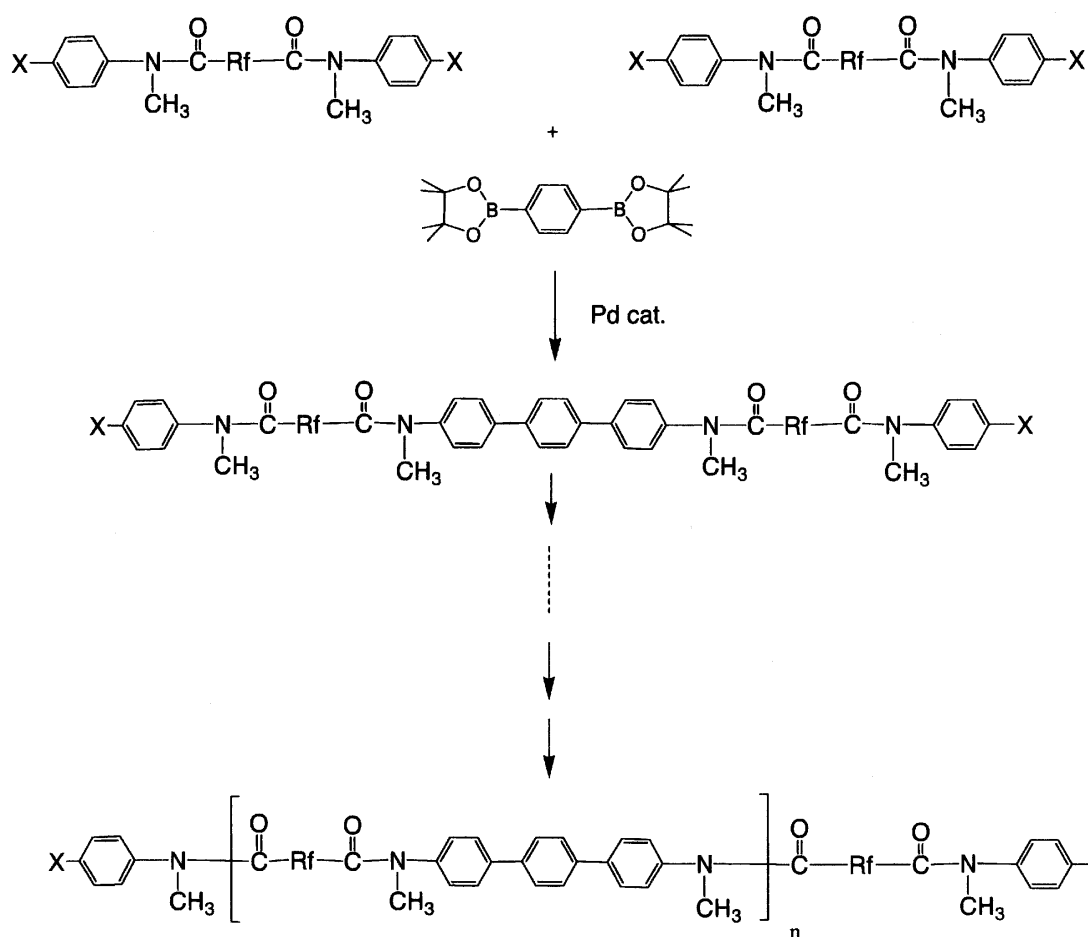
50

ン等の部分フッ素化された芳香族炭化水素溶媒、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル等の脂肪族含フッ素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等の非フッ素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、水またはこれらを混合した溶媒を用いることができる。好ましい例は、ベンゾトリフルオリド-エタノール-水混合溶媒、ベンゾトリフルオリド-メタノール-水混合溶媒、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン-エタノール-水混合溶媒が挙げられる。含フッ素系溶媒が混合溶媒として用いられる場合には、混合溶媒中約10~90重量%の割合で用いられ、アルコール系溶媒はそれと水との可溶性溶媒として用いられる。反応は-50~150℃、好ましくは0~100℃で行われる。また、反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

10

【0022】

原料物質含フッ素ポリエーテルの芳香族ボロン酸ジエステル化合物による鎖延長反応は、有機パラジウム触媒によるアリールボロン酸エステルとハロゲン化アリールのクロスカップリング反応(鈴木-宮浦反応)に基づくものであり、芳香族ボロン酸ジエステル化合物として1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンを用いた場合には、模式的には次のように表わされる。



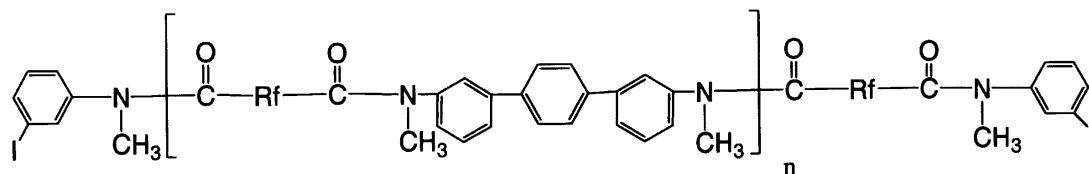
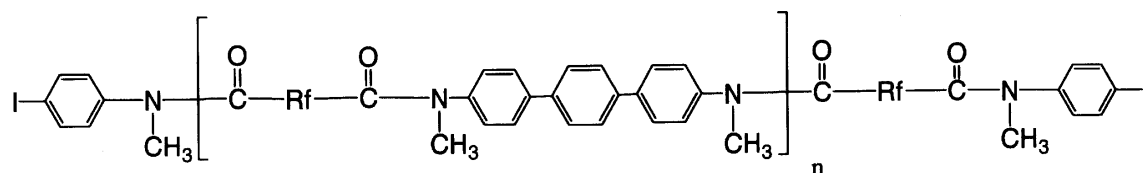
20

30

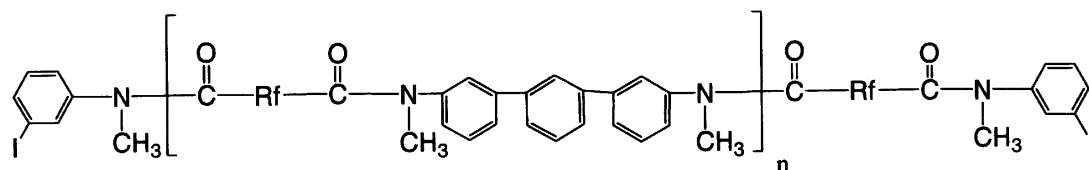
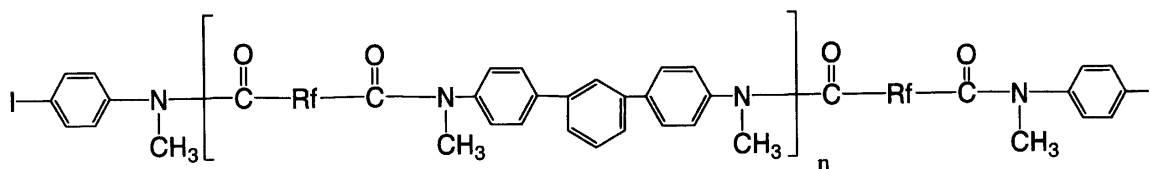
40

【0023】

また、Xがp-位またはm-位であり、分子鎖内部のN(CH₃)基に結合したフェニレン基が分子末端のフェニレン基と同じp-フェニレン基またはm-フェニレン基である含フッ素ポリエーテルオリゴマーの例としては、次のような化合物が例示される。



10



20

【0024】

本発明の硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物は、上記含フッ素ポリエーテルオリゴマー〔(A)成分〕を主成分とする、以下の各成分から構成される。

(A)成分	含フッ素ポリエーテルオリゴマー	100重量部
(B)成分	芳香族ボロン酸トリエステル化合物	0.1～10重量部
(C)成分	0価または2価の有機パラジウム化合物	0.0001～1重量部
(D)成分	塩基性無機化合物または塩基性有機化合物	0.1～10重量部
(E)成分	有機リン化合物	0～5重量部

30

上述の硬化性組成物の硬化反応は、パラジウム触媒による、アリールボロン酸またはそのエステルとハロゲン化アリのクロスカップリング反応(鈴木-宮浦反応)に基づくものである。

【非特許文献2】Chem. Rev. 95巻 2457頁 (1995)

【0025】

以下各成分の実施形態について順次説明する。

(A)成分である前記一般式で表わされる含フッ素ポリエーテルオリゴマーにおいて、 R^1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基であるが、分子内または分子間水素結合および硬化における副反応を避けるために、炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基が好ましい。特に、原料の入手のし易さの点から、メチル基が選ばれる。Xはヨウ素原子または臭素原子の何れかであるが、より迅速な硬化速度が得られるのでヨウ素原子が好ましい。また、Xのフェニル基上の置換位置は、 NR^1 基に対してm-またはp-位である。Xの置換位置がo-位の場合、立体的要因により硬化速度が低下するので好ましくない。また、Rfで表わされる2価のパーフルオロポリエーテル基において、 $l+m$ は30～130であるが、硬化後十分な機械的強度を有する硬化物を得るには、 $l+m$ は50～130であることが好ましい。

40

【0026】

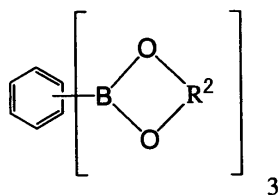
(A)成分として用いられる、含フッ素ポリエーテルオリゴマーの25℃における粘度は、1～1000Pa・sであるが、硬化後に得られる成形物の機械的強度を考慮すると、10～1000Pa

50

・sであることが好ましい。

【0027】

(B)成分としては、下記一般式で表わされる芳香族ボロン酸トリエステル化合物



を用いることができる。ここで、 R^2 は炭素数2～10の直鎖状または分岐状の2価の脂肪族炭化水素基であり、例えば $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 等が挙げられる。具体的な例としては、1,3,5-トリス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン、1,3,5-トリス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)ベンゼン、1,3,5-トリス(4,4,6,6-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)ベンゼン等が挙げられる。好ましくは、1,3,5-トリス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンが製造の容易さから選ばれる。(前記非特許文献1参照)

【0028】

(B)成分芳香族ボロン酸トリエステル化合物は、(A)成分含フッ素ポリエーテルオリゴマー100重量部当り0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の割合で用いられる。(B)成分がこれより少ないと、硬化が不十分となるかまたは得られる硬化物の機械的強度が低下する。一方、これより多い割合で用いることは、それに見合った効果が見込めず、経済的でない。

【0029】

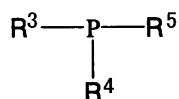
硬化触媒として用いられる(C)成分有機パラジウム化合物としては、0価または2価の有機パラジウム化合物が用いられる。0価のパラジウム化合物は、そのまま0価の状態では硬化反応の触媒として作用する。2価の有機パラジウム化合物は、(A)成分、(B)成分または後述の(E)成分有機リン化合物により0価に還元された後、触媒作用を発現する。(C)成分有機パラジウム化合物は、(A)成分含フッ素ポリエーテルオリゴマー100重量部当り、0.0001～1重量部、好ましくは0.001～0.2重量部の割合で用いられる。(C)成分がこれより少ないと、十分な硬化が行われず、一方これより多い割合で用いることは経済的でない。

【0030】

0価の有機パラジウム化合物としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム等が用いられる。2価の有機パラジウム化合物としては、例えば酢酸パラジウム、アシルパラジウムクロリド、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムクロリド、ビス(トリ第3ブチルホスフィン)パラジウムクロリド、〔1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン〕ジクロロパラジウム等が用いられる。特に、酢酸パラジウムが好適に用いられる。

【0031】

なお、酢酸パラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、アシルパラジウムクロリドのように分子内にリン化合物を含まない有機パラジウム化合物を用いる場合、その安定剤として、一般式



で表わされる(E)成分有機リン化合物を併用することが好ましい。

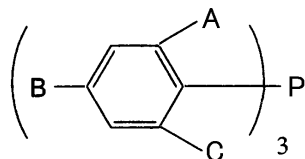
【0032】

ここで、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に、置換基を有し得る炭素数1～10の鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数5～12の環状脂肪族炭化水素基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基で

ある。脂肪族炭化水素基を有する有機リン化合物の具体例としては、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ第3ブチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン等が挙げられる。

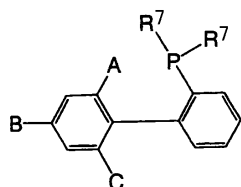
【0033】

また、芳香族炭化水素基を有する有機リン化合物としては、一般式



で表わされるトリフェニルホスフィン化合物類または一般式

10



で表わされる、Buchwald配位子と総称される化合物群を用いることもできる。

【特許文献3】USP 6,307,087

【特許文献4】USP 6,294,627

【0034】

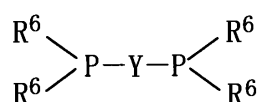
20

ここで、A、B、Cはそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基あるいは炭素数1～3のアルキル基を有するアルコキシ基またはジアルキルアミノ基である。R⁷は炭素数1～6の鎖状または環状の脂肪族炭化水素基である。トリフェニルホスフィン化合物類としては、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(1,3,5-トリイソプロピルフェニル)ホスフィン等が例示される。Buchwald配位子の具体例としては、(2-ビフェニル)ジシクロヘキシルホスフィン、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル、2-ジ-第3ブチルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2'-(N,N-ジメチルアミノ)ビフェニル等の化合物が例示される。

【0035】

30

その他、分子内に2個のリン原子を有する、一般式



で表わされる二座配位子有機リン化合物も用いることができる。ここで、R⁶は置換基を有し得るフェニル基または炭素数1～6の脂肪族炭化水素基であり、Yは2価の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基またはメタロセン基である。

【0036】

具体例には、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、1,1'-ビス(ジ第3ブチルホスフィノ)フェロセン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフタレン等の化合物が例示される。

40

【0037】

(E)成分有機リン化合物は、(C)成分有機パラジウム化合物のPd原子に対して0.5～10モル当量、好ましくは1～4モル当量用いられる。(A)成分に対しては、その100重量部当り0.1～2重量部の割合で用いられることが好ましい。

【0038】

(D)成分の塩基性無機化合物または塩基性有機化合物としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸

50

水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩あるいは炭酸水素塩、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等のアルカリ金属リン酸塩あるいはリン酸水素塩、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物または水酸化物、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属フッ化物、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩、ナトリウムメトキシド、有機アミン類が挙げられる。好ましい例は、リン酸カリウムである。(D)成分塩基性無機化合物または塩基性有機化合物は、(A)成分含フッ素ポリエーテルオリゴマー100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは1~10重量部の割合で用いられる。(D)成分を添加しないと硬化反応がきわめて遅いかあるいは全く起こらない場合がある。

【0039】

10

硬化性含フッ素ポリエーテルオリゴマー組成物中には、これらの各成分以外に、硬化反応を阻害しない量および純度を有する各種充填剤、補強剤、顔料等適宜配合して用いられる。組成物の調製は、3本ロールミル、プラネタリミキサー等を用いて混練することにより行われ、混合物の硬化は、室温~200℃で圧縮成形、射出成形、RIM成形等により約1~60分間行われ、必要に応じて50~250℃で1~30時間程度のオープン加硫(二次加硫)が行われる。

【実施例】

【0040】

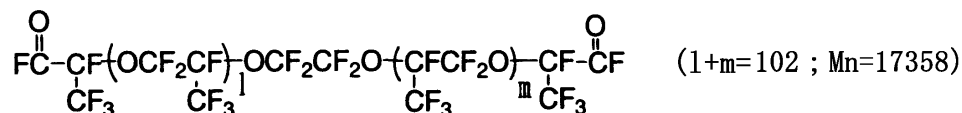
次に、実施例について本発明を説明する。

【0041】

20

参考例

(1) 含フッ素ジカルボン酸フルオリド化合物の調製



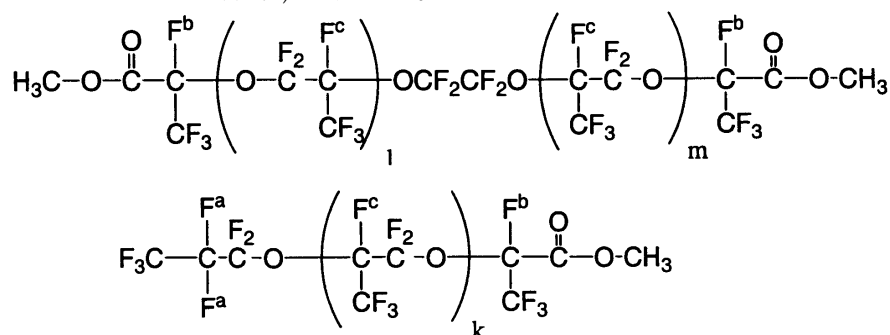
攪拌装置、温度センサ、ガス導入口およびドライアイス/エタノール冷却凝縮器を備えた内容量1Lのガラス製反応容器を低温恒温槽に設置し、ジアルコキシド化合物 $\text{CsOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCs}$ を23ミリモルを含むテトラグライム溶液60gを仕込んだ。内温を-33~-30℃に調整した後、ガス導入口よりヘキサフルオロプロペンを36g仕込んだ。次に、ヘキサフルオロプロペンオキシドを10g/hr、ヘキサフルオロプロペンを4g/hrの供給速度で反応容器内に仕込んだ。43時間経過後、ガスの供給を停止し、さらに1時間-33~-30℃に内温を保った。減圧下でヘキサフルオロプロペンを反応系内より除去した後、室温までゆっくり昇温した。さらに100℃まで昇温し、減圧下でヘキサフルオロプロペンオリゴマーを反応混合物より除去した。このようにして、フッ化セシウム、テトラグライムおよび含フッ素ジカルボン酸フルオリドからなる混合物を淡黄色粘稠な懸濁液として478g得た。これを精製せずに、次の工程に用いた。

30

【0042】

また、上記混合物の一部をメタノールによりエステル体とした後、 ^{19}F -NMRによりヘキサフルオロプロペンオキシド数平均重合度および二官能性比(ヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマーとのモル分率)を求めた。

40



50

$s = F^a$ (-131ppm) ピーク積分値

$t = F^b$ (-133ppm) ピーク積分値

$u = F^c$ (-146ppm) ピーク積分値

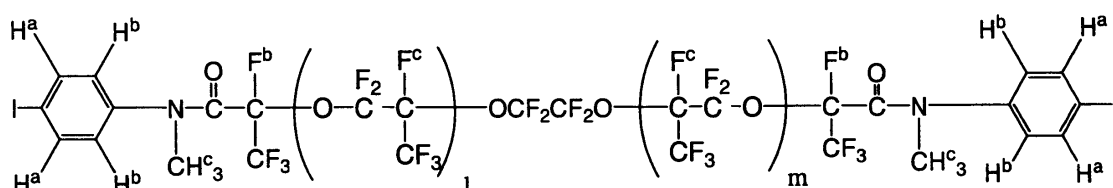
注) ケミカルシフトは $CFCl_3$ 基準

二官能性比 = $(t/s - 0.5) / (t/s + 0.5) = 0.89$

ヘキサフルオロプロペンオキシド数平均重合度 = $4u / (2t + s) = 102$

【0043】

(2) 上記(1)で得られた含フッ素ジカルボン酸フルオリド、フッ化セシウムおよびテトラグライムからなる混合物120g(約6.9ミリモル)を、含フッ素系溶媒(住友3M製品HFE-7100)100mlに溶解し、そこにトリエチルアミン2.7g(27ミリモル)およびジエチルエーテル40mlを加えた。これに、p-ヨード-N-メチルアニリン3.9g(17ミリモル)を加え、室温で1時間反応を行った。得られた反応混合物を飽和食塩水に加え、分離した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過した。減圧下でろ液から含フッ素系溶媒およびジエチルエーテルを留去した後、得られた粘稠な液体をジエチルエーテルで数回洗浄し、次いで減圧下でジエチルエーテルを完全に留去した。このようにして、含フッ素ポリエーテル化合物 [PFPE-I]



を、僅かに黄色味を帯びた透明な液体として104g得た。E型粘度計(東機産業製TEV-22)により粘度を測定したところ、 $15Pa \cdot s$ (25℃)であった。

^{19}F -NMR(ケミカルシフトは $CFCl_3$ 基準) : -123ppm(F^b)

-146ppm(F^c)

^1H -NMR(ケミカルシフトはTMS基準) : 7.5ppm(H^a)

6.7ppm(H^b)

3.0ppm(H^c)

IR(neat) : $1702cm^{-1}$ (C=O)

$1488cm^{-1}$ (Ar)

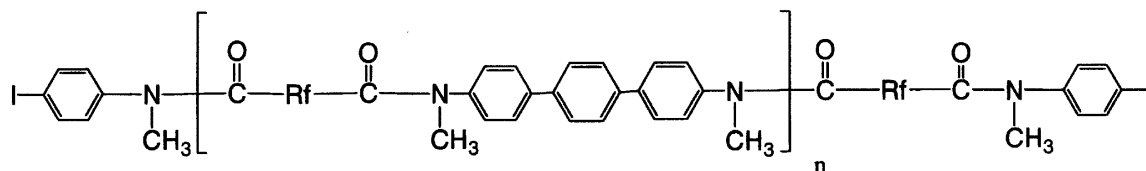
【0044】

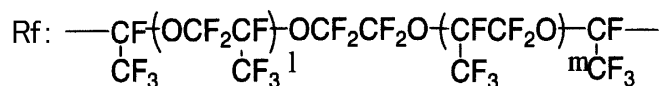
実施例 1

ベンゾトリフルオリド(α, α, α -トリフルオロトルエン)200g、エタノール40gおよび水12gからなる混合溶媒に、(2-ビフェニル)ジシクロヘキシルホスフィン0.22gおよびリン酸カリウム2.5gを加え、次いで参考例で得られた含フッ素ポリエーテル [PFPE-I] 50gを加え、反応容器内を窒素ガスで置換した。反応容器内温度を75℃に昇温させた後、これに1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン0.47gおよび酢酸パラジウム70mgを順次加え、2時間反応を行った。

【0045】

得られた反応混合物を飽和食塩水中に加え、含フッ素系溶媒(HFE-7100)で抽出した。得られた粘稠な液体をジエチルエーテルで数回洗浄し、その後減圧下でジエチルエーテルを完全に留去した。このようにして、含フッ素ポリエーテルオリゴマー

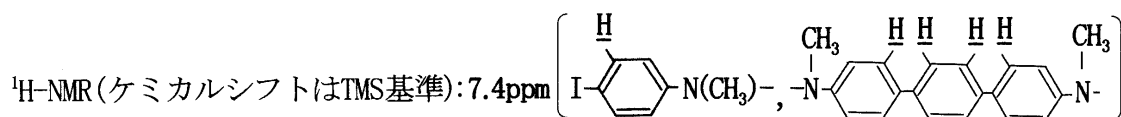




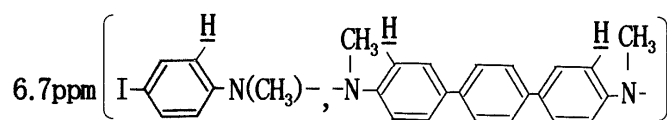
n : 1.0 (平均値)

を、僅かに黄色味を帯びた透明な液体として37g得た。E型粘度計(東機産業製TEV-22)により粘度を測定したところ、110Pa・s(25℃)であった。

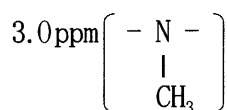
^{19}F -NMR(ケミカルシフトは CFCl_3 基準) : -123ppm($-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-$)
-146ppm($-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$)



10



20



IR(neat) : 1702 cm^{-1} (C=O)
1490 cm^{-1} (Ar)

【0046】

実施例 2

実施例 1 の含フッ素ポリエーテルオリゴマー	100重量部	30
1,3,5-トリス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン	1.5重量部	
酢酸パラジウム	0.07重量部	40
(2-ビフェニル)ジシクロヘキシルホスフィン	0.23重量部	
リン酸カリウム	2.3重量部	

以上の各成分をエタノール 120重量部、水 25重量部およびベンゾトリフルオリド 300重量部からなる混合溶媒中に加え、窒素雰囲気下に室温で10分間混合し、次いで減圧下に40℃で揮発性物質を除去した。得られた混合物に、アセチレンカーボンブラック10重量部を混合し、硬化性組成物を調製した。

【0047】

この硬化性組成物を、130℃で10分間圧縮成形し、次いで80℃、5時間および200℃、10時間のオープン加硫(二次加硫)を順次窒素雰囲気下で行い、試験片を得た。

【0048】

得られた硬化性組成物および加硫物について、次の各項目の測定を行った。

硬化試験：モンサント・ディスク・レオメーターを使用し、130℃で t_{10} 、 t_{90} 、ML、MHの値を測定

常態物性：JIS K6250、K6253準拠

圧縮永久歪：ASTM D395 Method B準拠

P-24 Oリングについて、200℃、70時間の値を測定

低温特性：ASTM D1329に準拠して、 TR_{10} 、 TR_{70} の値を測定

50

メタノール浸漬試験：25℃のメタノール中に70時間浸漬後の体積変化率を測定

【0049】

実施例3

実施例2において、(2-ビフェニル)ジシクロヘキシルホスフィンの代りに、トリフェニルホスフィンを用いた硬化性組成物が用いられた。

【0050】

比較例

参考例の含フッ素ポリエーテル	100重量部
1,3,5-トリス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン	3.0重量部
酢酸パラジウム	0.15重量部
(2-ビフェニル)ジシクロヘキシルホスフィン	0.5重量部
リン酸カリウム	5重量部

以上の各成分をエタノール 120重量部、水 25重量部およびベンゾトリフルオリド 300重量部からなる混合溶媒中に加え、窒素雰囲気下に室温で10分間混合し、次いで減圧下に40℃で揮発性物質を除去した。得られた混合物に、アセチレンカーボンブラック10重量部を混合し、硬化性組成物を調製した。

【0051】

この硬化性組成物を、130℃で10分間圧縮成形し、次いで80℃、5時間および200℃、10時間のオープン加硫(二次加硫)を順次窒素雰囲気下で行い、試験片を得た。

【0052】

得られた硬化性組成物および加硫物について、前記各項目の測定を行った。

【0053】

以上の実施例2～3および比較例の測定結果は、次の表に示される。

		表		
測定項目		実施例2	実施例3	比較例
〔硬化試験〕				
試験温度	(℃)	130	130	130
t ₁₀	(分)	0.4	0.5	0.4
t ₉₀	(分)	0.9	1.0	1.0
ML	(dN・m)	0.3	0.3	0.2
MH	(dN・m)	3.7	3.6	2.5
〔常態物性〕				
硬さ		53	53	52
100%モジュラス	(MPa)	1.5	1.6	1.2
破断時強度	(MPa)	3.7	3.5	2.6
破断時伸び	(%)	250	240	260
〔圧縮永久歪〕				
200℃、70時間	(%)	43	45	60
〔低温特性〕				
TR ₁₀	(℃)	-48	-48	-48
TR ₇₀	(℃)	-36	-35	-34
〔メタノール浸漬試験〕				
体積変化率	(%)	+3	+3	+3

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-001771 (JP, A)
国際公開第2008/126436 (WO, A1)
特開2008-255042 (JP, A)
特開2002-037880 (JP, A)
特開2000-256294 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 61/00-65/48
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)